АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXXIII

ВЫПУСК 8 АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

ТОРМОЖЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИ УМЕРЕННЫХ ЧИСЛАХ РЕЙНОЛЬДСА

А. И. Федосов

Вопрос о движении пузырька в чистой жидкости при умеренных Re был рассмотрен В. Г. Левичем [1]. До этого в гидродинамической литературе не было работ, посвященных построению теории пограничного слоя, возникающего на границе раздела: жидкость — газ. Считая скорость движения жидкости в пограничном слое мало отличающейся от скорости в идеальной жидкости и полагая $v_\theta = v_{0\theta} + v'_\theta$, где v_θ — скорость в пограничном слое, $v_{0\theta}$ — скорость идеальной жидкости, v'_θ — поправка к скорости в пограничном слое ($|v'_\theta| \ll |v_{0\theta}|$), В. Г. Левич находит

$$v'_\theta = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{3\nu u}{2\pi a}}\,\frac{1}{\sin\theta}\int\limits_0^{1-\cos\theta}\frac{[1-(z-1)^2]^{1/2}}{[1-\cos\theta-z]^{1/2}}\exp\left\{-\frac{(r-a)^2\sin^2\theta}{4k(1-z-\cos\theta)}\right\}dz$$

или

$$v'_\theta = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{3\nu u}{2\pi a}}\,\frac{1}{\sin\theta}\int\limits_0^{\theta}\frac{\sin^2\varphi}{\sqrt{\cos\varphi-\cos\theta}}\exp\left\{-\frac{(r-a)^2\sin^2\theta}{4k(\cos\varphi-\cos\theta)}\right\}d\varphi, \qquad (1)$$

где положено $1 - z = \cos\varphi$.

Здесь и везде ниже в качестве координатной системы выбрана полярная, неподвижно связанная с пузырьком и с полярной осью, направленной противоположно скорости жидкости на бесконечности; u — скорость жидкости на бесконечности; a — радиус пузырька; ν — кинематическая вязкость жидкости; $k = \frac{2}{3}\frac{\nu a}{u}$.

Рассматриваемое в [1] движение пузырька имеет место только в чистых жидкостях. Примеси поверхностно-активных веществ, которые практически всегда имеются, адсорбируются поверхностью пузырька, сносятся на кормовую часть и образуют там пленку, значительно затормаживающую тангенциальное движение на корме. Площадь, покрытая турбулентным хвостом, резко возрастает, что приводит к столь же резкому возрастанию силы сопротивления и уменьшению скорости движения пузырька. Ниже мы оценим величину заторможенной поверхности и концентрации поверхностно-активного вещества, при которых становится существенным учет загрязнения жидкости.

При определении влияния поверхностно-активных веществ на движение пузырька следует различать два случая: случай растворимого поверхностно-активного вещества (наиболее важный) и случай нерастворимого поверхностно-активного вещества. В первом случае следует учитывать две возможности: или скорость подачи вещества на поверхность пузырька определяется скоростью диффузии, или скорость подачи вещества определяется скоростью адсорбции. В настоящей работе рассматривается только первая возможность.

При решении поставленной задачи мы будем исходить из следующих допущений:

а) На заторможенных участках сила, вызванная градиентом поверхностного натяжения,— одного порядка с диссипативной силой, действую-

щей на твердую поверхность, и превосходит диссипативную силу, дейст-вующую на незаторможенную жидкую поверхность.

Таким образом границу заторможенного участка можно приближенно определить из соотношения

$$\left|\frac{d\sigma}{d\theta}\right| = \frac{3}{2}\rho\nu u \sin\theta_0. \quad (2)$$

б) При наличии поверхностно-активных веществ скорость движения жидкости до границы заторможенного участка мало отличается от скорости чистой жидкости, так что в первом приближении их можно считать равными.

Случай растворимого поверхностно-активного вещества (скорость подачи вещества определяется диффузией). В случае растворимого поверхностно-активного вещества распределение адсорбированного вещества на поверхности пузырька может быть найдено из решения уравнения конвективной диффузии с граничным условием:

$$\text{При } r = a \;\; D\frac{\partial c}{\partial r} = \operatorname{div}_s(\Gamma v_\theta), \quad (3)$$

где v_θ — тангенциальная составляющая скорости на поверхности пузырька, движущегося в чистой жидкости; D — коэффициент диффузии, c — объемная концентрация поверхностно-активного вещества, Γ — поверхностная концентрация. При малых изменениях поверхностной концентрации можно приближенно найти распределение вещества по поверхности пузырька из следующих соображений [2].

Поток вещества на пузырек приближенно равен $-D\Delta c/\delta$, где δ — толщина диффузионного слоя, а Δc — разность концентраций у поверхности пузырька и вдали от него. Приближенно

$$\Delta c = c - c_0 \approx \left(\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\right)_{\Gamma_0}(\Gamma - \Gamma_0) = \left(\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\right)_{\Gamma_0}\Delta\Gamma.$$

Кроме того, при малых изменениях поверхностной концентрации с точностью до членов второго порядка малости

$$\operatorname{div}_s(\Gamma v_\theta) \approx \Gamma_0 \operatorname{div}_s v_\theta.$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (3), найдем

$$\Delta\Gamma = \frac{3\Gamma_0\delta}{4aD\left(\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\right)_{\Gamma_0}}\left(\sqrt{\frac{3\nu u}{\pi a}}\, I - 4u\cos\theta\right), \quad (4)$$

где (см. [3]):

$$I = -\frac{1}{\sqrt{2}}\int_0^\theta \frac{\cos\varphi\, d\varphi}{\sqrt{\cos\varphi - \cos\theta}} = \int_0^{\pi/2}\frac{d\psi}{\sqrt{1 - n^2\sin^2\frac{\psi}{2}}} - 2\int_0^{\pi/2}\sqrt{1 - n^2\sin^2\frac{\psi}{2}}\, d\psi,$$

$$n = \sin\frac{\theta}{2}.$$

Величину δ можно приближенно считать равной [2] $\delta = \sqrt{Da/u}$. В таком случае получим

$$\Delta\Gamma = \frac{3\Gamma_0}{a\left(\frac{\partial c}{\partial \Gamma}\right)_{\Gamma_0}}\sqrt{\frac{a}{uD}}\left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{3\nu u}{\pi a}}\, I - u\cos\theta\right). \quad (5)$$

Используя адсорбционное уравнение Гиббса

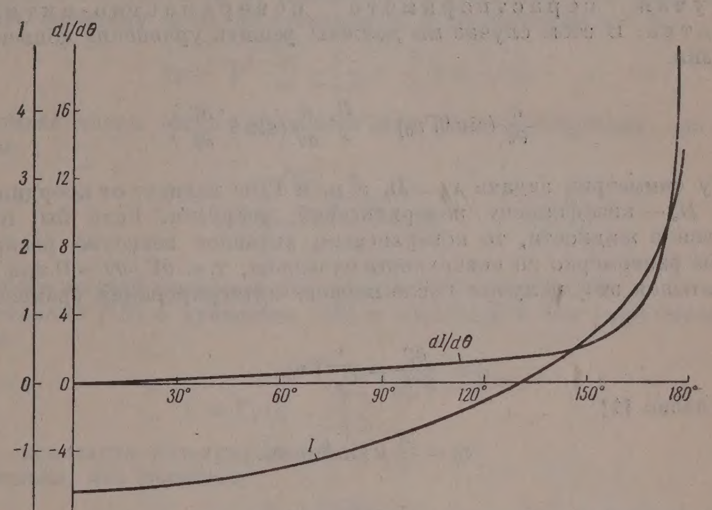
$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} = -\frac{RT\Gamma}{c},$$

[д]ля границы заторможенной части получим уравнение:

$$\frac{dI}{d\theta} = 4\sqrt{\frac{\pi a u}{3\nu}}\left(\frac{\rho\nu c_0}{2RT\Gamma_0^2}\sqrt{aDu} - 1\right)\sin\theta_0 \qquad (6)$$

[и]ли, если воспользоваться уравнением изотермы Лэнгмюра, получим

$$\frac{dI}{d\theta} = 4\sqrt{\frac{\pi a u}{3\nu}}\left[\frac{\rho\nu\left(1+\frac{\alpha c_0}{\Gamma_\infty}\right)^2}{2RT\alpha^2 c_0}\sqrt{aDu} - 1\right]\sin\theta_0. \qquad (7)$$



При малых заполнениях

$$\frac{dI}{d\theta} = 4\sqrt{\frac{\pi a u}{3\nu}}\left(\frac{\rho\nu\sqrt{aDu}}{2RT\alpha^2 c_0} - 1\right)\sin\theta_0. \qquad (8)$$

Оценим величину концентрации поверхностно-активного вещества при которой пузырек двигался бы как твердый шарик. Поскольку для движения твердого шарика при умеренных числах Рейнольдса основная часть сопротивления движения происходит от турбулентного хвоста, то, очевидно, пузырек будет двигаться как шарик, если заторможенной будет поверхность приблизительно при $\theta > 135°$.

Используя рисунок, найдем, что при малых заполнениях пузырек будет двигаться, как твердый шарик, если концентрация поверхностно-активного вещества будет превышать величину

$$c_{01} = \frac{\rho\nu\sqrt{aDu}}{2RT\alpha^2}.$$

Если положить $a = 0{,}1$ *см*; $\nu = 0{,}01$ *см²/сек.*; $\rho = 1$ *г/см³*; $D = 8{,}45 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек.*; $\alpha = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$ *см*; $T = 300°$; $u = 20$ *см/сек.*, то получим

$$c_{01} \approx 6{,}6 \cdot 10^{-4}\ \textit{моль/л}.$$

Аналогично можно найти концентрации, при которых величина заторможенной части настолько мала, что торможением пузырька можно пре-

небречь. В работе В. Г. Левича [1] показано, что площадь, покрытая турбулентным следом, в случае движения пузырька в чистой жидкости, при $\mathrm{Re} = 300$, равна площади, вырезаемой окружностью $\theta = 177°$. Естественно считать поверхность пузырька очищенной от адсорбированного вещества, если $\theta_0 \geqslant 177°$. Произведя необходимые вычисления, найдем, что торможением можно пренебречь при концентрациях меньше

$$c_{02} = \frac{\rho\nu\sqrt{aDu}}{2RTa^2\left(1 + 500\sqrt{\frac{3\nu}{\pi a u}}\right)}.$$

Для вышеприведенных значений величин

$$c_{02} \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Случай нерастворимого поверхностно-активного вещества. В этом случае мы должны решить уравнение конвективной диффузии

$$\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\Gamma v_\theta) = \frac{D_s}{a}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Gamma}{\partial\theta}\right) \tag{9}$$

(в силу симметрии задачи $v_\varphi = 0$, а v_θ и Γ не зависят от координаты φ). Здесь D_s — коэффициент поверхностной диффузии. Если бы пузырек покоился в жидкости, то поверхностно активное вещество распределилось бы равномерно по поверхности пузырька, т. е. $\partial\Gamma/\partial\theta = 0$ при $v_\theta = 0$.

Учитывая это, получим после первого интегрирования уравнения (9):

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial\vartheta} = \frac{a}{D_s}\Gamma v_\theta. \tag{10}$$

Согласно [1]

$$v_\theta = \frac{3}{2}u\sin\theta + v'_\theta. \tag{11}$$

Рассмотрим случай, когда заторможенной будет почти вся поверхность пузырька. В этом случае выражение для v_θ можно разложить в ряд по степеням θ и ограничиться первым не равным нулю членом:

$$v_\theta \approx \frac{3}{2}\left(u + 0{,}4\sqrt{\frac{\nu u}{a}}\right)\theta, \tag{12}$$

Интегрирование (10) дает

$$\Gamma = \Gamma_1 e^{\beta\theta^2}, \tag{13}$$

где

$$\beta = \frac{3}{4}\frac{a}{D_s}\left(u + 0{,}4\sqrt{\frac{\nu u}{a}}\right), \tag{14}$$

а Γ_1 — поверхностная концентрация адсорбированного вещества на носу пузырька:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = -2RT\Gamma_1\beta\theta e^{\beta\theta^2}. \tag{15}$$

Используя выражения (2) и (15), находим для заторможенной части поверхности пузырька:

$$\theta > \theta_0 = \sqrt{\frac{1}{\beta}\ln\frac{3}{4}\frac{\rho\nu u}{RT\beta\Gamma_1}}. \tag{16}$$

Так как свободная от поверхностно-активного вещества часть поверх-
ости пузырька мала, то заторможенной будет почти вся поверхность
узырька в случае, если

$$\Gamma_{01} > \frac{3\rho\nu u}{4RT\beta}. \quad (17)$$

апример, для $D_s \sim 10^{-5} см^2 сек^{-1}$ и вышеприведенных значениях других
еличин

$$\Gamma_{01} > 6 \cdot 10^{-17} моль/см^2.$$

Таким образом при концентрациях, удовлетворяющих условию (17)
азовый пузырек движется как твердый шарик.

Чтобы оценить величину поверхностной концентрации адсорбирован-
ого вещества, при которой поверхность движущегося пузырька можно
читать вполне очищенной от поверхностно-активного вещества, следует
азлагать величину v_θ не по степеням θ, а по степеням $\pi - \theta$:

$$v_\theta = \sqrt{\frac{3\nu u}{\pi a}} \frac{1}{\pi - \theta} + \frac{3}{2} u (\pi - \theta). \quad (18)$$

Оценивая члены этого выражения для вышеприведенных значений,
олучим

$$\frac{\sqrt{\frac{3\nu u}{\pi a}} \frac{1}{\pi - \theta}}{\frac{3}{2} u (\pi - \theta)} \sim 20. \quad (19)$$

Поэтому вторым членом в выражении (18) пренебрежем.

Подставляя (18) в уравнение (10) и произведя в нем интегрирование,
олучим

$$\Gamma = \Gamma_2 \left(1 - \frac{\theta}{\pi}\right)^{-\frac{1}{D_s}\sqrt{\frac{3\nu u a}{\pi}}}, \quad (20)$$

где Γ_2 — константа интегрирования.

Учитывая, что величина

$$\frac{1}{D_s}\sqrt{\frac{3\nu u a}{\pi}} \gg 1,$$

для границы заторможенной части найдем

$$\theta > \theta_0 = \pi \left[1 - \left(\frac{RT\Gamma_2}{\rho D_s} \sqrt{\frac{a}{3\pi\nu u}}\right)^{D_s \sqrt{\pi/3\nu a u}}\right]. \quad (21)$$

Величину Γ_2 приближенно можно оценить, приравнивая количество
поверхностно-активного вещества, адсорбированного поверхностью пу-
зырька при $u = 0$, таковому же при $u \neq 0$ и учитывая при этом только
вещество адсорбированное, заторможенной частью поверхности. Учитывая,
кроме того, что величина $(\pi - \theta_0)$ мала, получим

$$4\Gamma_0 = (\pi - \theta_0)^2 \, \Gamma(\theta_0).$$

Используя (20) и (21), получим

$$\Gamma_2 = \frac{4\Gamma_0}{\pi^2} \left(\frac{4\Gamma_0 RT}{\pi^2 \rho D_s} \sqrt{\frac{a}{3\pi\nu u}}\right)^{1/2}.$$

Для границы заторможенной части теперь получим выражение

$$\theta_0 = \pi - \left(\frac{4\Gamma_0 RT}{\rho D_s} \sqrt{\frac{a}{3\pi\nu u}}\right)^{1/2}.$$

Найдем, при каких концентрациях поверхностно-активного веществ поверхность пузырька можно считать полностью очищенной. Использу соображения, изложенные при рассмотрении первого случая, найдем что это будет при

$$\Gamma_{02} < 2\cdot 10^{-3}\frac{pD_s}{RT}\sqrt{\frac{\nu u}{a}}.$$

Для вышеприведенных значений величин получим

$$\Gamma_{02} < 1{,}5\cdot 10^{-18}\ \textit{моль/см}^2.$$

Формулы (13) и (20) не отражают, конечно, действительного распреде ления поверхностной концентрации около заторможенной части и на не самой, поскольку распределение скоростей (12) и (18) для таких углов уж не годится, так как для этих углов нельзя пренебрегать торможение тангенциального движения. Тем не менее (13) и (20) дают правильный по рядок величины заторможенной части поверхности и концентрацию н границе этой области.

Выводы

1. Рассмотрено движение пузырька в присутствии поверхностно-актив ных веществ при умеренных числах Рейнольдса.

2. С некоторым приближением рассчитана величина поверхности пу зырька, на которой тангенциальное движение можно считать в значи тельной степени заторможенным.

3. Произведена оценка концентраций поверхностно-активных веществ при которых а) поверхность пузырька можно считать полностью очищен ной от поверхностно-активных веществ и б) пузырек движется как твер дый шарик.

Поступила
8.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952 стр. 309—322.
2. А. Фрумкин и В. Левич, Ж. физ. химии, 21, 1183, 1947.
3. Смирнов, Курс высшей математики, т. III, ч. 2, стр. 587, 1951.

RETARDATION OF GAS BUBBLE MOTION BY SURFACE ACTIVE SUBSTANCES AT MODERATE REYNOLDS NUMBERS

A. I. Fedosov (Kuibishev)

Summary

The motion of a bubble at moderate Reynolds numbers in the presence of surfac active substances has been considered.

The part of the bubble surface has been estimated at which tangential motion may be assumed retarded to a considerable degree (such are believed to be the sites at which the surface pressure of the surface active compounds is equal to the dissipative force acting on the solid regions and exceeds the dissipative force acting on the liquid regions).

The concentrations of the surface active substances have been estimated at which

a) the bubble surface may be assumed to be completely freed of surface active com pounds and

b) the bubble moves as a solid sphere.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЛИТИЙ. III

П. Г. Маслов и Ю. П. Маслов

Ранее [1, 2] были предложены общие приближенные формулы для вычисления ряда физико-химических характеристик семейств соединений, содержащих Na, Th, Np и другие элементы. В работах [1, 2] расчет выполнен методом П. Г. Маслова [3] и авторов этой статьи [4, 5].

В настоящей работе по данным из [6] теми же методами [3—5] получены общие приближенные соотношения для расчета термодинамических свойств кристаллических соединений, содержащих литий, при 25° С. Исходные данные из [6] в таблицах ниже отмечены одной звездочкой.

Расчетные соотношения, основанные на принципе аддитивности, приведены в табл. 1 и 2. При этом, как и в [1, 2], множители n, m, t и q и т. д. в формулах могут иметь и целые и дробные значения.

Таблица 1

Общие приближенные формулы для определения термодинамических свойств кристаллических соединений, содержащих литий, при 25° С

Соединение	$-\Delta H^0 f$ *ккал/моль*	$-\Delta F^0_f$ *ккал/моль*	$\lg K_f$	S^0, э. ед.	C^0_p *кал/моль·град*
$LiF \cdot nH_2O$	146+71 *n*	139,6+ +56,89 *n*	102,32+ +41,702 *n*	8,6+9,866 *n*	10+10,88 *n*
$LiCl \cdot nH_2O$	100,9+71 *n*	94,3+ +56,89 *n*	69,128+ +41,702 *n*	14,93+ +9,866 *n*	12,44+10,99 *n*
$LiBr \cdot nH_2O$	88,9+71 *n*	—	—	—	11,6 +10,99 *n*
$LiJ \cdot nH_2O$	72+71 *n*	—	—	—	10,2 +10,99 *n*
$Li_2SO_4 \cdot nH_2O$	343,2+71 *n*	—	—	—	—
$Li_2Se \cdot nH_2O$	90+71 *n*	—	—	—	—
$LiJ \cdot tSO_2$	62,5+81,7 *n*	—	—	—	—
$Li_3N \cdot nH_2O$	47,2+71 *n*	—	—	—	18+10,99 *n*
$LiNO_2 \cdot nH_2O$	96,6+71 *n*	—	—	—	—
$LiNO_3 \cdot nH_2O$	115,6+71 *n*	—	—	—	—
$LiNH_2 \cdot nH_2O$	43,5+71 *n*	—	—	—	—
$Li_2NH \cdot nH_2O$	52,9+71 *n*	—	—	—	—
$LiCl \cdot mNH_3$	106,6+19 *m*	—	—	—	—
$LiBr \cdot mNH_3$	96,6+19 *m*	—	—	—	—
$LiJ \cdot mNH_3$	83,9+19 *m*	—	—	—	—
$Li_3Sb_2 \cdot nH_2O$	43,5+71 *n*	—	—	—	—
$Li_3Bi \cdot nH_2O$	55,2+71 *n*	—	—	—	—
$Li_2Cl \cdot nH_2O$	14,2+71 *n*	—	—	—	—
$Li_2CO_3 \cdot nH_2O$	290,5+71 *n*	270,66+ +56,89 *n*	198,39+ +41,702 *n*	21,6+ +9,866 *n*	23,3 +10,99 *n*
$LiCl \cdot mCH_3NH_2$	105+15,8 *m*	—	—	—	—
$LiCl \cdot t(CH_3)_2NH$	103,2+12,8 *t*	—	—	—	—
$LiCl \cdot qC_2H_5NH_2$	101,4+22,1 *q*	—	—	—	—
$LiOH \cdot nH_2O$	117,77+71 *n*	107,91+ +56,89 *n*	79,098+ +41,702 *n*	12,03+ + 9,866 *n*	—

В табл. 3 и 4 представлены теплоты образования $-\Delta H^0_f$ и, частично, другие термодинамические свойства: свободная энергия $-\Delta F^0_f$, логарифмы констант химического равновесия $\lg K_f$, энтропии S^0 и молярные теп-

Таблица 2

Общие приближенные формулы для нахождения теплот образования кристаллических соединений, содержащих литий, при 25° С

Соединение	$-\Delta H^0_f$, *ккал/моль*	Соединение	$-\Delta H^0_f$, *ккал/моль*	Соединение	$-\Delta H^0_f$, *ккал/моль*
$LiBr \cdot t\,(CH_3)_2NH$	$96,5+12,8\,t$	$LiSn \cdot nH_2O$	$16,8+71\,n$	$LiTl \cdot nH_2O$	$12,8+71\,n$
$LiBr \cdot tCH_3NH_2$	$97,8+15,8\,t$	$LiSn_2 \cdot nH_2O$	$17,1+71\,n$	$LiHg \cdot nH_2O$	$20,8+71\,n$
$LiBr \cdot qC_2H_5NH_2$	$\approx(96+22,1\,q)$	$Li_2Sn \cdot nH_2O$	$27+71\,n$	$LiHg_2 \cdot nH_2O$	$24,2+71\,n$
$LiJ \cdot t\,(CH_3)_2NH$	$74,6+12,8\,t$	$Li_4Sn \cdot nH_2O$	$47+71\,n$	$LiHg_3 \cdot nH_2O$	$26,8+71\,n$
$LiJ \cdot tCH_3NH_2$	$78,4+15,8\,t$	$Li_5Sn_2 \cdot nH_2O$	$66+71\,n$		
$LiJ \cdot qC_2H_5NH_2$	$\approx(75+22,1\,q)$	$Li_7Sn_2 \cdot nH_2O$	$86+71\,n$	$LiBr \cdot Hg\,(CN)_2 \cdot nH_2O$	$29,2+71\,n$
$Li_2SiO_3 \cdot nH_2O$*	$376,7+71\,n$	$LiPb \cdot nH_2O$	$14,6+71\,n$	$LiJ \cdot Hg\,(CN)_2 \cdot nH_2O$	$17,1+71\,n$
$Li_2SiF_6 \cdot nH_2O$	$688,9+71\,n$	$Li_3Pb \cdot nH_2O$	$33+71\,n$	$LiReO_4 \cdot nH_2O$	$253,1+71\,n$
$2LiJ \cdot PbJ_2 \cdot nH_2O$	$204,65+71\,n$	$Li_4Pb \cdot nH_2O$	$42+71\,n$	$tLiCl \cdot ThCl_4 \cdot nH_2O$	$318+83,8\,t+71\,n$
$mLiBr \cdot HgBr_2$**	$37,2+96,5\,m$	$Li_5Pb_2 \cdot nH_2O$	$57+71\,n$	$Li_7Pb_2 \cdot nH_2O$	$76+71\,n$

* Для стеклообразного состояния.

** Для водных растворов в 4500—6000 (H_2O) и, по-видимому, до 10000 H_2O.

лоемкости C^0_p для некоторых члено ряда семейств кристаллогидратов аммиакатов литиевых соединений, также других групп соединений твердой фазе при 25° С. Для сравн ния там же приведены имеющиеся ли тературные данные из [6]; для еди нообразования и более правильног суждения о точности наших расчето мы пользовались исходными знач ниями только из [6]; в табл. 3, 4 он отмечены одной звездочкой.

Как видно из таблиц, результат наших расчетов теплот образовани для первых двух представителей ам миакатов хлористого, бромистого йодистого лития отличаются от при веденных в [6] не более чем на 2- 12%. Для остальных членов это раз личие, как видно из таблиц, состав ляет в среднем величину порядк 0,2—1%.

Для первых двух представителе кристаллических соединений тип $LiCl \cdot t(CH_3)_2NH$, $LiBr \cdot t(CH_3)_2NH$ $LiJ \cdot t(CH_3)_2NH$, $LiCl \cdot tCH_3NH_2$ $LiBr \cdot tCH_3NH_2$, $LiJ \cdot tCH_3NH_2$ теп лоты образования по нашим расче там и формулам отличаются от соот ветствующих величин в [6] не боле чем на 5—9%. Интересно обратит внимание на то, что это различи уменьшается от 5—9% до 2—3% пр переходе от соединений, содержащи йод, к соединениям, содержащи хлор (табл. 3, 4). Можно предпо лагать, что примерно такого же по рядка будет точность результатов дл первых членов, вычисленных по фор мулам табл. 1, 2. Существенно под черкнуть, что в целом точность пред ложенных формул порядка 0,5—1% в отдельных случаях 2—4%. Он значительно выше для кристаллогид ратов, чем для аммиакатов.

По нашим расчетам (табл. 4 теплота образования — ΔH^0_f $2LiJ$ $\cdot PbJ_2$ равна 204,65 *ккал/моль*, в то время как по [6] она составляет 140,27 *ккал/моль*. Видимо, это объяс няется либо ошибкой, либо опечат кой в [6].

Выводы

Методами П. Г. Маслова [3], а также авторов [4, 5] получены общие приближенные формулы для оценки теплот образования и некоторых

Таблица 3

Сравнение теплот образования кристаллических соединений, содержащих литий, которые найдены авторами, с опытными данными из [6] при 25° C

Соединение	$-\Delta H^0_f$, ккал/моль		Соединение	$-\Delta H^0_f$, ккал/моль	
	Наш расчет	Данные [6]		Наш расчет	Данные [6]
$LiCl\cdot NH_3$	125,6	120,5	$LiBr\cdot 5(CH_3)_2NH$	154,1	154,1*)
$LiCl\cdot 2NH_3$	144,6	142,2	$LiJ\cdot \frac{1}{2}(CH_3)_2NH$	81,0	74,7
$LiCl\cdot 3NH_3$	163,6	163,6	$LiJ\cdot (CH_3)_2NH$	87,4	83,8
$LiCl\cdot 4NH_3$	182,6	182,6	$LiJ\cdot 1\frac{1}{2}(CH_3)_2NH$	93,8	92,1
$LiCl\cdot 5NH_3$	201,6	201,6*	$LiJ\cdot 2(CH_3)_2NH$	100,2	99,8
$LiBr\cdot NH_3$	115,6	107,6	$LiJ\cdot 3(CH_3)_2NH$	113,0	113
$LiBr\cdot 2NH_3$	134,6	130,3	$LiCl\cdot (CH_3)_2NH_2$	120,8	117,5
$LiBr\cdot 3NH_3$	153,6	152,4	$LiCl\cdot 2(CH_3)NH_2$	136,6	135,2
$LiBr\cdot 4NH_3$	172,6	173,5	$LiCl\cdot 3(CH_3)NH_2$	152,4	152,0
$LiBr\cdot 5NH_3$	191,6	192,6	$LiCl\cdot 4(CH_3)NH_2$	168,2*	168,2*
$LiBr\cdot 6^1/_2NH_3$	220,1	220,1*	$LiBr\cdot CH_3NH_2$	113,6	104,9
$LiJ\cdot NH_3$	102,9	91,8	$LiBr\cdot 2CH_3NH_2$	129,6	124,8
$LiJ\cdot 2NH_3$	121,9	116,1	$LiBr\cdot 3CH_3NH_2$	145,2	144,4
$LiJ\cdot 3NH_3$	140,9	138,9	$LiBr\cdot 4CH_3NH_2$	161,0	161,2
$LiJ\cdot 4NH_3$	159,9	161,3	$LiBr\cdot 5CH_3NH_2$	176,8	176,8*
$LiJ\cdot 5NH_3$	178,9	180,6	$LiNO_3$	115,6	115,279
$LiJ\cdot 5^1/_2NH_3$	188,4	189,7	$LiNO_3\cdot 3H_2O$	328,6	328,6*
$LiJ\cdot 7NH_3$	216,9	216,9*	$LiSO_4$	343,2	342,83
$LiCl\cdot (CH_3)_2NH$	116,0	113,0	$LiSO_4\cdot H_2O$	414,2	414,2*
$LiCl\cdot 2(CH_3)_2NH$	128,0	127,4	$LiReO_4$	253,1	253,4
$LiCl\cdot 3(CH_3)_2NH$	141,6	141,6*	$LiReO_4\cdot H_2O$	324,1	324,9
$LiBr\cdot \frac{1}{2}(CH_3)_2NH$	9[illegible],5	92,1	$LiReO_4\cdot 2H_2O$	395,1	395,1*
$LiBr\cdot (CH_3)_2NH$	102,9	100,3			
$LiBr\cdot 2(CH_3)_2NH$	115,7	113,7			
$LiBr\cdot 3(CH_3)_2NH$	128,5	127,9			
$LiBr\cdot 4(CH_3)_2NH$	141,3	141,3			

Таблица 4

Сравнение термодинамических свойств литиевых кристаллических соединений при 25° C, вычисленных по предложенным формулам, с данными из [6]

Соединение	$-\Delta H^0_f$, ккал/моль		$-\Delta F^0_f$, ккал/моль		$\lg K_f$		S^0, э. ед.		C^0_f, кал/моль·град	
	Наш расчет	Данные [6]	Наш расчет	Данные [6]	Наш расчет	Данные [6]	Наш расчет	Данные [6]	Наш расчет	Данные [6]
$LiOH$	117,77	116,45	107,9	106,1	79,10	77,77	12,13	12,0	—	—
$LiOH\cdot H_2O$	188,77	188,77*	164,8	164,8*	120,8	120,8*)	22,0	22,0*)	—	—
$LiCl$	100,9	97,7	94,3	—	63,13	—	14,93	—	12,44	12,2*
$LiCl\cdot H_2O$	171,5	170,31*	151,2	—	110,83	—	24,80	—	23,4	23,4*
$LiCl\cdot 2H_2O$	242,5	242,1	208,1	—	152,53	—	44,53	—	34,4	—
$LiCl\cdot 3H_2O$	313,5	313,5	265,0	—	194,23	—	34,67	—	45,4	—
LiJ	72,0	64,8	—	—	—	—	—	—	10,2	13,0
$LiJ\cdot \frac{1}{2}H_2O$	107,5	103,8	—	—	—	—	—	—	21,2	23,6
$LiJ\cdot H_2O$	143,0	141,16	—	—	—	—	—	—	32,2	32,9
$LiJ\cdot 2H_2O$	214,0	213,03	—	—	—	—	—	—	43,2	43,2
$LiBr$	88,9	83,72	—	—	—	—	—	—	11,6	12,4
$LiBr\cdot H_2O$	159,9	158,34	—	—	—	—	—	—	22,6	22,6*

других свойств группы семейств кристаллических соединений, содерж щих литий, при 25° С.

Для группы соединений некоторые из термодинамических свойст вычисленные по предложенным формулам, сравнены с данными из [6 итоги расчета находятся в весьма хорошем соответствии с опытом [6

Точность формул в среднем порядка 0,2—1%, в отдельных случая 1—10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, Химия и технол. топлив и масел, Гос. научн техн. комитет Совета Министр. и АН СССР, 10, 50, 1958
2. П. Г. Маслов, Ж. физ. химии, 33, 1461, 1959.
3. П. Г. Маслов, Диссертация, МГПИ им. Ленина, 1953; Успехи химии, 25, 106 1956.
4. Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Оптика и спектроскопия, 3, 38, 1957.
5. Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Ж. физ. химии, 32, 1715, 1958.
6. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine and I. Jo f e, Selected values of chemical thermodynamic properties Nat. Bur. Standard Circular No 500, Washington, 1952, E. J. Prosen, F. D. Rossini, J. Re Nat. Bur. Standards, 34, No 3, 263; 36, No 3, 269, 1946.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF CRYSTALLINE COMPOUNDS CONTAINING LITHIUM

P. G. Maslov and ***Yu. P. Maslov*** *(Leningrad)*

Summary

In the report approximate general formulas for calculating the heats of formation an some other thermodynamic functions at 25°C of a large group of families of crystallin compounds containing lithium have been derived by P. G. Maslov's method. As initia values for the corresponding thermodynamic functions the data in the Rossini, Wagma et al. handbook published in 1952 have been taken.

The accuracy of the calculations is sufficient for preliminary technological estimation In many cases it is of the order of 0.2 — 1%, more seldom 1—10%.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

II. АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ АДСОРБИРОВАННЫХ НА SiO_2, Pd — Ag КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ АДСОРБЦИИ Pd И Ag

А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян

В предыдущей статье [1] были изложены результаты изучения адсорбционных Pd—Ag катализаторов на поверхности SiO_2. В этом случае Pd Ag наносились на поверхность SiO_2 совместной адсорбцией.

При совместной адсорбции навеска силикагеля смачивалась избытком воды, после его при интенсивном перемешивании к ней приливался раствор аммиакатов палладия серебра, приготовлявшийся смешением растворов $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ нужных соотношениях. После того как адсорбция практически заканчивалась при этом обычно адсорбировалось ~98% соли), раствор медленно и возможно полнее ыпаривался, при непрерывном размешивании, на водяной бане. Таким образом высуенный препарат досушивался в сушильном шкафу, при температуре не выше 110° С. атем препарат помещался в змеевиковый реактор и подвергался восстановлению в токе одорода при 250° С в течение 3 час. при скорости струи водорода 2,58 *л/час*.

Количество палладия на SiO_2 сохранялось постоянным, а серебра ιенялось. Активность катализаторов изучалась на примере гидрирования ензола. При этом следует иметь в виду, что Pd каталитически активен отношении гидрирования бензола, а Ag — нет.

Полученные при этом основные результаты сводились к следующему: 1) В общем случае, при постоянстве количества Pd на поверхности SiO_2, ιо мере увеличения содержания Ag активность катализатора возрастает, достигает максимума и затем снижается.

2) Степень активации и дезактивации Pd—SiO_2 катализатора серебром зависит от степени заполнения поверхности SiO_2 палладием. Так происходит при совместной адсорбции Pd и Ag на SiO_2.

Из изучения кинетики реакции было установлено, что при переходе от Pd—SiO_2 катализаторов к Pd + Ag — SiO_2 катализаторам сохраняется одна и та же зависимость скорости реакции от концентраций водорода и бензола (нулевой порядок как по водороду, так и по бензолу) и одна и та же кажущаяся энергия активации. Отсюда был сделан вывод, что серебро способствует изменению величины активной поверхности катализатора, без изменения ее энергетического состояния [1].

Интересно было выяснить влияние серебра на активность Pd на SiO_2 при изменении способа приготовления Pd + Ag — SiO_2 катализаторов, а именно, при последовательном введении Pd и Ag на SiO_2, при этом в одном случае — сначала Pd, затем Ag, в другом — наоборот.

Экспериментальная часть

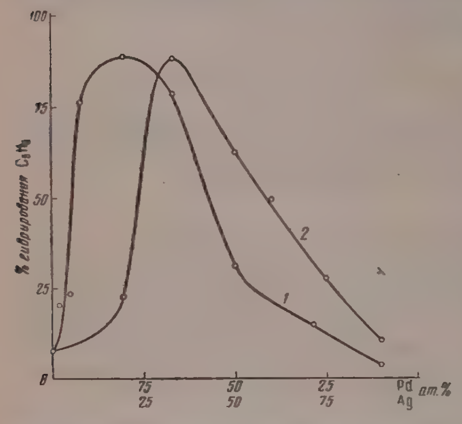
В данной работе катализаторы готовились аналогично описанному [1]. При этом сначала адсорбировался один компонент (Pd или Ag). Затем на этот катализатор адсорбировался другой компонент, который, так же как и первый, восстанавливался. Этим путем получали Pd + + Ag — SiO_2 катализаторы.

Активность катализаторов изучалась также на примере гидрировани бензола при условиях, описанных в работе [1].

Изучение активности катализаторов, полученных путем последователь ной адсорбции Pd и Ag на SiO_2, показало, что:

1) Катализаторы, полученные при последовательной адсорбции и вос становлении сначала соли палладия, затем серебра, оказались совершен но неактивными *. При этом были изучены катализаторы, содержащи 1,0% Pd от веса SiO_2 и соотношении Pd : Ag = 4 : 1; 0,2% Pd от вес SiO_2 и соотношениях Pd : Ag = 32 : 1; 4 : 1 и 2 : 1.

2) Катализаторы, полученные при адсорбции и восстановлении сна чала соли серебра, а затем палладия, обнаруживают активность, ана логично совместно адсорбирован ным Pd + Ag — SiO_2 катализато рам.



Зависимость каталитической активности от состава Pd — Ag катализаторов. Условия гидрирования: v_{H_2} = 0,72 л/час, 175° С, $H_2 : C_6H_6$ = 4 : 1. Навеска катализатора 10 г в расчете на SiO_2. *1* — 0,2 вес.% Pd; адсорбция совместная; *2* — 0,2 вес.% Pd; последовательная адсорбция сначала серебра, затем палладия

При этом, как и в случае сов местно адсорбированных Pd+Ag— — SiO_2 катализаторов, при по стоянстве содержания Pd на по верхности SiO_2 по мере увеличе ния содержания Ag активност катализаторов возрастает, дости гает максимума, затем уменьшает ся.

Эти данные приведены в табли це и на рисунке.

На рисунке (кривая *1*) приве дены результаты изучения зависи мости активности совместно осаж денных Pd—Ag на SiO_2 катализа торов от количества серебра (пр постоянстве количества палладия). Кривая *2* представляет аналогич ную зависимость для случая по следовательной адсорбции и вос становления сначала серебра, затем палладия. Как видно и этих кривых, при последовательной адсорбции и восстановлений сна чала Ag, а затем Pd получается аналогичный результат, как и при совме стной адсорбции их, только максимум активности и вся кривая активно сти сдвигаются правее.

Активность адсорбционных Pd + Ag — SiO_2 катализаторов зависи от того, в какой последовательности адсорбированы Pd и Ag на SiO_2. При совместной адсорбции Pd и Ag или при последовательной адсорбци сначала серебра, а затем палладия, активность катализаторов по мер увеличения содержания серебра (при постоянстве количества палладия сначала резко возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается. В случае же адсорбции сначала палладия, затем серебра, катализаторы пр всех изученных соотношениях Pd : Ag = 32 : 1; 4 : 1 и 2 : 1 (при 0,2% P от веса SiO_2) оказались совершенно неактивными. Величина заполнени поверхности палладием в этих случаях равна 0,00174, а наибольшее за полнение при отношении Pd : Ag = 2 : 1= 0,00357.

Могло показаться, что для активности катализатора при таких запол

* При этом, обычно, после нанесения палладия и его восстановления предвари тельно изучалась активность данного Pd — SiO_2 катализатора, и только после этог наносилось серебро. При таком изучении выяснено, что Pd — SiO_2 катализаторы об ладают нормальной для них активностью. В одном случае, после нанесения и восста новления Pd без изучения его активности, на катализатор было нанесено серебро Никакой разницы в активности в этих случаях не было наблюдено.

Изменение активности $Pd + Ag — SiO_2$ катализаторов при изменении последовательности адсорбции Pd и Ag на SiO_2

Порядок адсорбции Pd и Ag	% Pd от веса SiO_2	Pd : Ag	Активность, * % гидрирования
Только палладий	1,0	Только Pd	68,3
Pd и Ag совместно	1,0	4 : 1	51,2
Сначала Pd, затем Ag	1,0	4 : 1	4,1
Только палладий	0,2	Только Pd	7,67
Pd и Ag совместно	0,2	32 : 1	23 *
Сначала Pd, затем Ag	0,2	32 : 1	0
Только палладий	0,2	Только Pd	7,67
Pd и Ag совместно	0,2	4 : 1	88,8
Сначала Ag, затем Pd	0,2	4 : 1	22,66
Сначала Pd, затем Ag	0,2	4 : 1	0
Только палладий	0,2	Только Pd	7,67
Pd и Ag совместно	0,2	2 : 1	78,37
Сначала Ag, затем Pd	0,2	2 : 1	88,3
Сначала Pd, затем Ag	0,2	2 : 1	0

* Активность определена по кривой.

ениях последовательность адсорбции Pd и Ag на поверхность iO₂ не должна быть столь существенной. В обоих случаях долж- о иметь место активирование $Pd — SiO_2$ катализатора серебром. Между ем введение небольших количеств серебра при совместном осаждении Pd Ag активирует катализатор за счет увеличения активной поверхности алладия. При больших количествах серебра активная поверхность пал- адия уменьшается за счет увеличения концентрации серебра на поверх- ость палладия и электронного взаимодействия серебра с палладием [1,]. При адсорбции сначала серебра, затем палладия поверхность палладия е может содержать значительных количеств серебра (при небольших за- олнениях Ag), и в этом случае катализатор ведет себя аналогично тому, ак и при совместной адсорбции Pd и Ag. При предварительной адсорб- ции (и восстановлении) палладия, а затем серебра даже одного атома Ag а 32 атома Pd достаточно, чтобы уничтожить активность палладия. При- ведем пример: при заполнении поверхности SiO_2 0,2% Pd от веса SiO_2 степень заполнения 0,00174) активность катализатора, выраженная в про- центах гидрирования, равна 7,67. При совместной адсорбции Pd и Ag в отношении Pd : Ag = 2 : 1 активность равна 78,37% гидрирования. Если сначала нанести на SiO_2 серебро, затем Pd, активность оказывается равной 88,3% гидрирования, если же сначала нанести палладий, а затем серебро, активность становится равной нулю.

Выводы

1. Показано, что активность $Pd + Ag — SiO_2$ адсорбционных катализаторов зависит от порядка нанесения (путем адсорбции) на поверхность SiO_2, Pd и Ag.

2. Установлено, что при нанесении на SiO_2 сначала Ag, затем Pd, активность катализаторов (при постоянстве количества палладия) по мере увеличения количества серебра, как и в случае совместной адсорбции Pd и Ag, возрастает, достигает максимума и затем уменьшается.

3. Обнаружено, что при нанесении на SiO_2 сначала палладия, затем серебра, катализатор совершенно не обнаруживает активности.

4. Отсутствие активности катализаторов, приготовленных последовательной адсорбцией палладия, затем серебра, вероятно, связано с большими концентрациями серебра на палладии, которые создаются при такой последовательности адсорбции их.

Ереванский политехнический
институт им. К. Маркса

Поступила
1.VIII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и М. А. Мантикян, Ж. физ. химии, 33, 780, 1959.
2. А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян, Сб. научн. тр. Ереванск
политехн. ин-та, Сер. хим.-технол., вып. 16, 37, 1957.

STUDIES OF MIXED HYDROGENATING ADSORPTION CATALYSTS. II. INVESTIGATION INTO THE ACTIVITY OF MIXED Pd — Ag CATALYSTS ADSORBED ON SiO_2 WITH RESPECT TO THE ORDER CONSECUTIVE OF ADSORPTION OF Pd AND Ag

A. A. Alchudzhyan **and** ***M. A. Mantikyan*** *(Yerevan)*

Summary

A study has been made of the activity of Pd + Ag— SiO_2 catalysts in relation to th order of adsorption (and reduction) of Pd and Ag (in the form of salts) on SiO_2. It ha been found that when silver is adsorbed first and then palladium the catalyst activit increases with increasing silver (and constant palladium) content, attains a maximu and then decreases, as in the case of the simultaneous adsorption of Pd and Ag. Whe palladium is adsorbed first, followed by silver, the activity of the catalyst is found to zero. The opinion has been advanced that in this case the concentration of silver on th palladium surface is always high and that more over the electronic interaction b tween silver and palladium increases, as a result of which the catalyst becomes inactiv

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И РАСПАДА ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. А. Анисонян, С. Я. Бейдер, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян

Одной из задач, возникших при разработке технологической схемы кисления метана в формальдегид [1—2], явилось изучение стабильности амого формальдегида в реакционном газе. Эта задача, в связи с высокой еакционноспособностью формальдегида, приобретает большое значение. Рормальдегид образуется в реакции окисления метана при 600—700° С является промежуточным продуктом. В то же время окисление самого ормальдегида, даже при значительно более низких температурах, протеает с большой скоростью. Поэтому было необходимо исследовать кинетиеские закономерности реакции окисления формальдегида применительно к разрабатываемой технологической схеме и, в частности, выяснить акие вопросы, как роль закалки продуктов окисления метана на выходе из реактора, влияние насадки и обработки поверхности, а также действие окислов азота, применяемых нами в качестве гомогенного катализатора окисления метана в формальдегид, которые всегда присутствуют в реакционном газе.

Имеющиеся литературные данные по окислению формальдегида при сравнительно низких температурах и больших временах контакта для наших целей не могли быть использованы, и оказалось необходимым поставить специальное исследование.

Экспериментальная часть

В настоящей работе все опыты проводились в условиях струи при атмосферном давлении. Концентрация формальдегида в газе составляла во всех случаях 1 объемн. %. Поддержание постоянства концентрации формальдегида в газе, поступающем в установку через реометр *1* (рис. 1), осуществлялось в дозаторе — 0,5 *л* колбе, содержащей

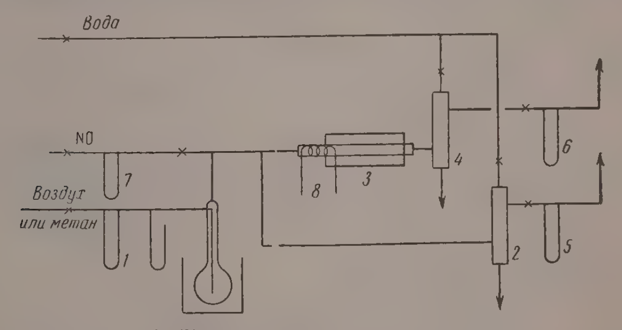


Рис. 1. Принципиальная схема установки

13—16%-ный формалин, через который барботировался газ. Дозатор помещался в водяной бане при температуре около 70° С. Такой метод подачи формальдегида в реактор оказался достаточно надежным и стабильным в течение многих часов. Единственный недостаток заключался в том, что отходящий газ, кроме формальдегида, содержал также значительное количество (6—7%) водяных паров.

При выходе из дозатора газовый поток разделялся на две равные части: одна част поступала непосредственно в орошаемый водой абсорбер *2*, вторая — в реактор, поме щенный в электрическую печь *3* и далее в абсорбер *4*. Для устранения возможной поли меризации формальдегида все коммуникации от дозатора до абсорберов обогрева лись нихромовой спиралью до ~100° С.

Расход сбрасываемого газа контролировался реометрами *5* и *6*. Анализ конденсат из *2* и *4* позволял определить содержание формальдегида в исходном газе и на выход из реакционного сосуда. Эти ана лизы проводились гидроксиламин вым методом. Установка позволял исследовать также влияние окисло азота, подача которых измерялас реометром *7*.

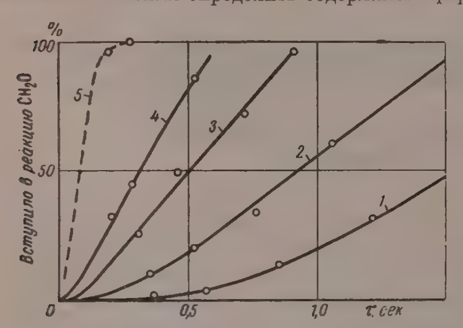


Рис. 2. Кинетические кривые окисления формальдегида. Состав смеси — воздух: CH_2O = 99 : 1; *1* — 510; *2* — 576; *3* — 609; *4* — 620 и *5* — 660° С

Реакционным сосудом служил кварцевая трубка диаметром 17 *мм* длиной 630 *мм*, по оси которой бы расположен кварцевый капилляр ди аметром 2 *мм*, являвшийся чехло для передвижной термопары. Э позволяло измерять температуру п длине реакционной зоны. На реа ционный сосуд была намотана допо нительная электропечь *8*, котора служила для предварительного под грева газа. Тем самым удалось пол чить хорошие изотермические усл вия. Зона постоянной температур (±2°) составляла около 25 *см*.

В работе исследовалось поведение формальдегида как в пустом сосуде, так и в с суде с насадкой. В последнем случае этот же реакционный сосуд был заполнен наса кой, изготовленной из кварцевых тонкостенных капилляров диаметром 1,5—2 *м* Длина отдельных элементов насадки составляла 2—2,5 *мм*. Для реакционного сосуд заполненного насадкой, свободный объем сократился на 30%. Отношение S/V возрос примерно в 10 раз.

Реакция окисления. Применительно к поставленно задаче нас в первую очередь интересовала реакция окисления формал дегида. Эта часть работы проведена со смесью постоянного состава — воздух : CH_2O = 99 : 1.

1. Пустой реакционный сосуд. В этой серии опытов изучалась кинетика окисления формальдегида в зависимости от времени пребывания τ для 510, 576, 609, 620 и частично для 660° С. Время пребывания изменялось от 0,2 до 1,2 сек. Результаты представлены на рис. 2, где по оси абсцисс нанесено время пребывания, и по оси ординат — процент вступившего в реакцию формальдегида. Каждая экспериментальная точка на этом рисунке получена при установившемся режиме и представляет среднюю величину из целого ряда определений, проведенных в течение 2—3 час. работы установки при стабильных условиях. Пользуя этими данными, было нетрудно путем пересчета получить зависимос между количеством вступившего в реакцию формальдегида и температ рой для различных времен пребывания. Такая зависимость представле на рис. 3.

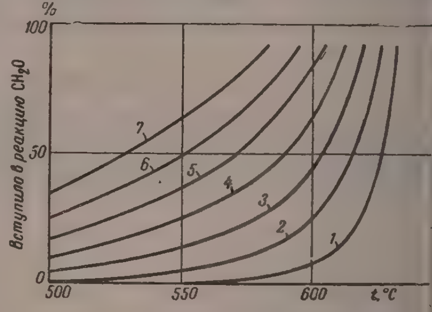


Рис. 3. Количество вступившего в реакц формальдегида при различных темпера рах и временах пребывания τ. Пуст реакционный сосуд. Состав смеси—возду CH_2O = 99 : 1 : *1* — τ = 0,2; *2* — τ = 0, *3* — τ = 0,6; *4* — τ = 0,8; *5* — τ = 1, *6* — τ = 1,2; *7* — τ = 1,4 *сек*.

Все последующие опыты проведены при постоянном времени преб вания, равном 0,3 сек. Рис. 4 показывает влияние 0,1% добавки окиси а

на скорость окисления формальдегида. Кривая *1*, проведенная по зачерненным экспериментальным точкам для опытов без NO, хорошо согласуется с кривыми рис. 3. Примесь 0,1 % NO значительно увеличивает скорость окисления формальдегида, и соответственно кривая сдвигается в область более низких температур.

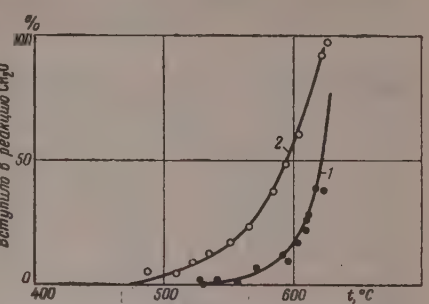


Рис. 4. Каталитическое действие окиси азота на реакцию окисления формальдегида. Пустой реакционный сосуд. Состав смеси — воздух: CH_2O = 99 : 1, τ = 0,3 сек: *1* — без NO; *2* — 0,1% примеси NO

2. Реакционный сосуд заполнен насадкой. Заполнение реакционного сосуда насадкой значительно понизило скорость окисления по сравнению с пустым сосудом. Следует отметить, что в этих опытах очень ярко обнаружилось влияние природы поверхности. Так, например, первые опыты, проведенные после заполнения реактора насадкой, не дали воспроизводимых результатов. С течением времени процент превращения формальдегида все увеличивался, и только после нескольких дней работы была достигнута воспроизводимость. В последующих опытах с пустым сосудом подобной картины не наблюдалось. Экспериментальные данные представлены на рис. 5 (кривая *1*). Крестиками помечены данные, полученные при первых опытах, которые при повторении не показали воспроизводимости. Более поздние опыты, которые мы принимаем как стабильные и которые показали хорошую воспроизводимость в течение нескольких дней работы, отмечены черными точками. Сопоставляя кривые рис. 4 и 5, нетрудно видеть, что заполнение реактора насадкой позволило значительно снизить скорость окисления формальдегида.

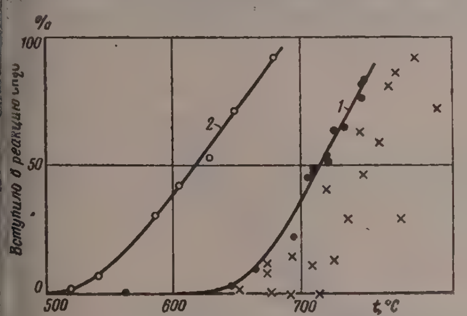


Рис. 5. Стабилизация поверхности реакционного сосуда, заполненного кварцевой насадкой и каталитическое действие окиси азота на реакцию окисления формальдегида. Состав смеси — воздух : CH_2O = 99 : 1, τ = 0,3 сек: *1* — без NO; крестиками отмечены экспериментальные данные для нестабильной поверхности; черными кружочками указаны данные, полученные при стабилизированной поверхности реакционного сосуда; *2* — то же с примесью 0,1% NO

Влияние окислов азота исследовалось на стабилизованной поверхности. Как и в случае пустого сосуда, добавка NO составляла 0,1%. Опыты показали, что примесь NO значительно ускоряет окисление формальдегида и сдвигает кривую в сторону низких температур на 80—100° (рис. 5).

3. Реакционный сосуд заполнен насадкой и промыт тетраборатом калия. Промывка реакционного сосуда и находящейся в нем насадки 2%-ным раствором $K_2B_4O_7$ существенно снизила скорость реакции окисления. Данные этой серии опытов, отличающиеся хорошей воспроизводимостью, представлены на рис. 6 (кривая *1*).

Анализ продуктов реакции показал, что количество образовавшейся окиси углерода всегда соответствует вступившему в реакцию формальдегиду, так что главным направлением реакции является

$$CH_2O + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow CO + H_2O.$$

Во всем исследованном интервале температур водород в продуктах реак-
ции не обнаруживается. Поэтому в наших опытах реакция распад

$$CH_2O \rightarrow H_2 + CO$$

не имела места. Добавка водорода в исходную смесь в количестве 0,8% пока-
зала, что водород в этих условиях в реакцию не вступает.

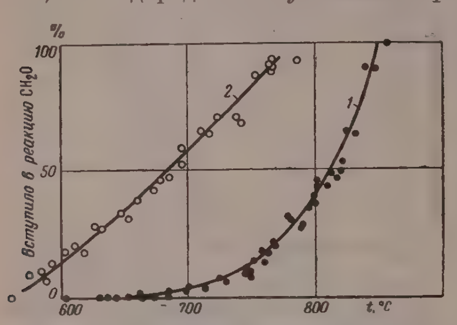


Рис. 6. Каталитическое действие окиси азота на реакции окисления формальдегида. Реакционный сосуд заполнен кварцевой насадкой и обработан $K_2B_4O_7$. Состав смеси — воздух: CH_2O = 99 : 1, τ = 0,3 сек.: *1* — без NO; *2* — с примесью 1,0% NO

Как и в предыдущих серия
опытов, окись азота катализи
рует реакцию. Содержани
NO = 0,1% сдвигает криву
в область низких температу
более чем на 100° (кривая *2*).

Р е а к ц и я р а с п а д а
Опыты с воздушными смесям
показали, что заполнение реак
ционного сосуда насадкой
промывка тетраборатом кали
настолько снижают скорост
реакции, что при времени пре
бывания 0,3 сек. реакция окис
ления становится заметной тол
ко при $t° > 650-700°$ С (рис. 6
т. е. именно в той области тем
ператур, где скорость реакци
распада становится вполне из
меримой. Это побудило нас исследовать реакцию распада формальдегида
В качестве инертного разбавителя был выбран природный газ — метан
не содержащий кислорода. Вся эта группа опытов в бескислородной сре

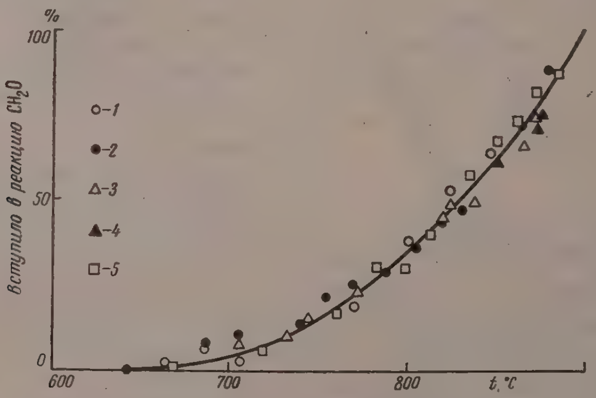


Рис. 7. Разложение формальдегида в бескислородной среде — в метане в присутствии и без окиси азота. Получено при различных реакционных сосудах: *1* — пустом без добавок NO; *2* — то же с добавкой 0,1% NO; *3* — заполненном насадкой без NO; *4* — то же с добавкой 0,1% NO; *5* — заполненном насадкой, промытой $K_2B_4O_7$, без NO. Состав смеси — CH_4 : CH_2O = 99 : 1, τ = 0,3 сек.

де проведена при тех же условиях, что и опыты с воздушными смесями
Реакция исследовалась в пустом кварцевом сосуде и в сосуде с наса
кой (как чистой, так и обработанной $K_2B_4O_7$) в чистом метане и с добав
кой 0,1% окиси азота. В отдельных опытах содержание NO было повы
шено до 0,8%.

Все эти эксперименты, проведенные при столь различных условиях, казали полную воспроизводимость. На рис. 7 различными значками азаны условия опыта. Хорошее совпадение всех опытных данных позляет уложить их на единую экспериментальную зависимость.

Обсуждение результатов

Результаты настоящей работы, в частности данные по окислению фор-ільдегида при различных временах пребывания и температурах, были пользованы при разработке технологической схемы окисления метана формальдегид. Кроме такого непосредственного применения, экспери-нтальные данные позволяют сделать также другие, имеющие более щее значение выводы.

В литературе имеются разрозненные сведения о влиянии поверхности а реакцию окисления формальдегида. Например, в работе Шира [3] об-іщается внимание на различный вид кинетических кривых, который опделяется способом обработки или числом опытов, проведенных в данном еакционном сосуде. В настоящей работе получены достаточно убедитель-ие данные о влиянии природы поверхности и величины S/V на скорость еакции, что говорит о наличии гетерогенных процессов в этой реакции. ледует указать также на большую аналогию рассматриваемой реакции реакции окисления метана в отношении чувствительности к состоянию оверхности [4].

При рассмотрении данных, полученных для реакции распада формаль-егида в бескислородной среде, обращает внимание тот факт, что добавка киси азота не оказывает никакого каталитического действия. Даже в тех пытах, когда содержание NO было увеличено против обычной дозировки 8 раз и составляло 0,8%, не было замечено никакого ускорения реакции. толь резкая разница влияния добавок NO на реакции окисления и рас-ада формальдегида, т. е. сильное каталитическое действие в первом слу-ае и полная инертность во втором, должна быть связана, по-видимому, присутствием кислорода.

В то же время широко известно представление о роли NO, как о со-динении, имеющем свойства слабого радикала и способном при повы-пенных температурах инициировать реакцию. В случае ацетальдегида Н. Н. Семенов предполагает следующую реакцию:

$$NO + CH_3CHO \rightarrow CH_3NO + CHO,$$

считая, что такой процесс протекает легче, чем непосредственный разрыв связей C—C или C—H в молекуле альдегида [5]. В соответствии с нашими анными, которые охватывают температурный интервал от 650 до 870° C, мы считаем, что, по-видимому, нет оснований предполагать возможность прямой реакции между NO и CH_2O. Каталитическое действие NO, как это следует из данных настоящей работы, вызывается присутствием кислорода в системе и, вероятно, связано прежде всего с реакцией:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2.$$

Последняя в свою очередь может положить начало самостоятельной серии реакций, приводящих, например, к образованию нитросоединений, как это недавно было показано в работе Н. С. Ениколопяна и Г. П. Коноревой [6] при окислении метана, инициированном окисью азота.

Хорошая воспроизводимость экспериментальных данных для реакции распада и полная независимость кинетики от состояния поверхности указывают на то, что все элементарные стадии этой реакции являются гомогенными.

Выводы

1. Исследовалась реакция окисления и распада формальдегида в температурном интервале от 500 до 870° С при временах пребывания 0,3 се Опыты проводились при атмосферном давлении на струевой установк Концентрация CH_2O в исходной смеси поддерживалась равной 1 объемн. %

2. Показано, что при работе со смесями — воздух : CH_2O = 99 : 1 скорость реакции окисления сильно зависит от состояния поверхнос реакционного сосуда и величины S/V. Заполнение сосуда насадкой, а та же промывка сосуда раствором тетрабората калия резко тормозят реа цию. Добавка к исходной смеси окиси азота (0,1 %) сильно ускоряет реа цию.

3. Реакция распада изучалась в отсутствие кислорода в смесях с мет ном (CH_4 : CH_2O = 99 : 1). Показано, что скорость реакции не завис ни от природы поверхности реакционного сосуда, ни от величины $S/$ Добавка окиси азота (до 0,8%) не оказывает заметного влияния на скорость реакции распада.

Поступила
1.VIII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Анисонян, С. Ф. Гудков, Н. С. Ениколопян, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян и А. П. Сидоро Газ. пром-сть, № 6, 32, 1957.
2. Н. С. Ениколопян, Н. А. Клейменов, Л. В. Кармилов А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян, Ж. прикладной химии, 32, 91 1959; 32, 1132, 1959.
3. M. D. Scheer, Fifth Simposium (International) on Combustion, New York, 195 стр. 435.
4. D. E., Hoare a. A. D. Walsh, Fifth Symposium (International) on Combustion, New York, 1955.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционно способности, Изд-во АН СССР, 1954, стр. 164.
6. Н. С. Ениколопян и Г. П. Конорева, Изв. АН, ОХН — в печати.

A STUDY OF THE HIGH TEMPERATURE OXIDATION AND DECOMPOSITION OF FORMALDEHYDE

***A. A. Anisonyan, S. Ya. Beĭder, A. M. Markevich* and *A. B. Nalbandyan* (*Moscow*)**

Summary

The oxidation and decomposition of formaldehyde have been studied over the temperature range 500 to 670° C at exposures of 0.3 sec. Runs were made in a flow system at atmospheric pressure. The concentration of CH_2O in the initial mixture was maintained constant at 1% per volume.

It has been shown that with mixtures of air : CH_2O of 99 : 1 the rate of the oxidatio reaction greatly depends upon the condition of the reaction vessel surface and upon th value of S/V. Filling of the vessel with packing as well as washing it with a potassiu tetraborate solution drastically retards the reaction. The addition of nitrogen oxi (0.1%) to the initial mixture greatly increases the reaction rate.

The decomposition reaction was studied in the absence of oxygen — on mixtures wi methane (CH_4 : CH_2O — 99 : 1).

It has been shown that the rate is independent of the nature of the reaction vess walls and of the value of S/V. The addition of nitrogen oxide (up to 0.8%) exerts n marked effect on the rate of the decomposition reaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

ФИЗИКО-ХИМИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

VII. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ГРАНИЦЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ ОЗОНА *

В. В. Ястребов и Н. И. Кобозев

Влияние индифферентного разбавителя на распространение взрыва газообразном озоне до настоящего времени изучалось только на при-ере озоно-кислородных смесей. Предельные концентрации озона, при оторых еще возможно распространение взрыва, были определены раз-ичными исследователями. Для комнатной температуры и общего давле-ия газа в 1 *атм* были получены следующие значения: 12 мол.% [2]; ,2 мол.% [3]; 9,1—9,5 мол.% [4]; 11 мол.% [5].

По данным Шумахера [3] предельная концентрация озона в смесях кислородом снижается с повышением общего давления газа, с повыше-ием температуры, а также с увеличением диаметра сосудов, в которых роводились взрывы. Шумахер наблюдал также, что при содержании озо-а в смеси менее 25 мол.% он разлагается при взрыве не полностью, а а 75—80%.

В настоящей работе была исследована взрываемость газовых смесей зона с кислородом, а также азотом, углекислым газом, аргоном, хло-ом и парами четыреххлористого углерода при общих давлениях газа до *атм.*

Экспериментальная часть

Методика. Взрывы газовых смесей проводились в цилиндрических стеклян-ых сосудах следующих размеров: сосуд № 1 — диаметр 25 *мм*, высота 100 *мм*; сосуд № 2 — диаметр 50 *мм*, высота 200 *мм*.

Поджигание газа осуществлялось при помощи стандартной искры, пропускавшей-я между концами двух платиновых проволочек, впаянных в стенки сосуда на сере-ине его высоты и образующих искровой промежуток в 2—3 *мм*.

Схема установки показана на рис. 1. Чистый кислород, проозонированный в ти-ом электрическом разряде, через кран 1 подавался в колбу *6*, охлаждаемую жидким зотом. Полученный раствор озона в кислороде концентрировался продолжительным 2—3 часа) вакуумированием через краны *2* и *3*, затем по мере надобности подавался о взрывной сосуд *7*. Для этого взрывной сосуд предварительно эвакуировался до авления ниже 0,1 *мм* рт. ст. При открытом кране *2* дьюаровский сосуд *8* осторожно опу-кался, жидкий озон в колбе *6* частично испарялся и поступал во взрывной сосуд. Когда давление в нем достигало нужной величины, кран *2* перекрывался, и озон в олбе *6* снова переводился путем охлаждения в жидкое состояние.

Необходимое количество газа-разбавителя добавлялось к озону, находящемуся во взрывном сосуде, через кран *4*. При разбавлении газами менее плотными, чем озон, зрывной сосуд для улучшения перемешивания припаивался так, чтобы газы входили в него снизу.

Давление во взрывном сосуде отсчитывалось при помощи ртутного манометра *9*, который отделялся от установки сернокислотным манометром *10*, служившим в каче-стве нуль-инструмента. Сернокислотный манометр использовался и для непосред-ственного отсчета давлений в тех случаях, когда они имели малую величину (до 20—30 *мм* рт. ст.). С целью уменьшения балластных объемов, ухудшающих точность отсче-та, сернокислотный манометр и трубки, соединяющие взрывной сосуд с кранами, были сделаны по возможности короткими — из капилляров диаметром 1—2 *мм*.

Через 2—3 мин. после заполнения газами взрывного сосуда через полученную смесь пропускалась искра и регистрировалось наличие или отсутствие взрыва; отме-чалась также величина повышения давления в сосуде, если вспышка имела место.

* Экспериментальный материал приведен в [1].

Поджигающая искра получалась от вторичной обмотки автомобильной бобины пр разрядке конденсатора емкостью 4 μF на ее первичную обмотку. Конденсатор в одно и той же серии опытов заряжался до одинакового напряжения. Следует отметит факт затрудненной пробиваемости искрового промежутка в атмосфере озона в случа платиновых электродов; это заставило отказаться от использования проволочек с ш рикамн на концах и от получения искры при помощи постоянного высокого напряжени и остановиться на вышеописанном способе воспламенения.

Чистота озона, поступающего во взрывной сосуд из колбы *6*, контролировалас по приросту давления при взрыве неразбавленного озона в контрольных опытах. Пр разложении 100%-ного озона, согласно стехиометрическому уравнению реакции:

$$O_3 \rightarrow 3/2\, O_2,$$

давление должно возрастать в полтора раза. Даже после длительного вакуумировани озона первые его порции, поступавшие во взрывной сосуд, обычно содержали, судя п

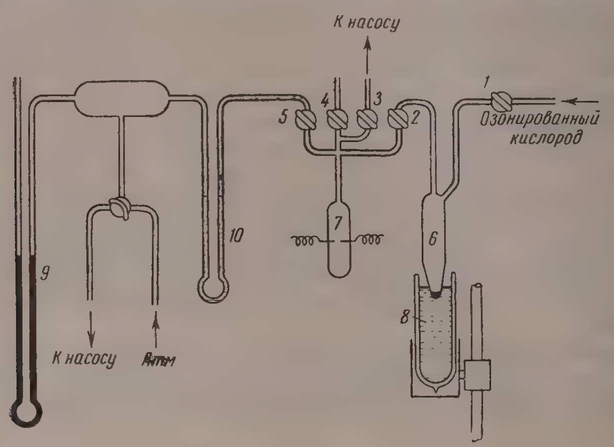


Рис. 1

приросту давления после взрыва, значительные (до 30%) количества кислорода Однако после ряда контрольных опытов концентрация озона становилась близко к 100%.

При работе с концентрированным газообразным, как и с жидким озоном, необхо димым условием является чистота установки; только при тщательном соблюдении этог условия удалось совершено исключить непредвиденные взрывы, имевшие место в на чале работы.

Взрывы озоно-кислородных газовых смесей. Для разбавления озона использовался технический компримированны кислород из баллонов, который пропускался с целью очистки через про мывную колбу с серной кислотой, затем через колонки с сухой щелочь и силикагелем.

С озоно-кислородными смесями были проведены шесть серий опыто при следующих условиях:

1) сосуд № 1; комнатная температура (18—20° С); напряжение заряд ки конденсатора 130 V;

2) сосуд № 1; комнатная температура; напряжение 200 V;

3) сосуд № 1; » » » 270 »;

4) сосуд № 2; » » » 200 »;

5) сосуд № 1; температура — 70°; » 270 »;

6) сосуд № 1; температура менялась; парциальное давление озон 60 *мм* рт. ст., напряжение зарядки конденсатора 270 V.

Результаты опытов серий 2—4 приведены на рис. 2; темными значкам отмечены опыты, в которых имел место взрыв, светлыми — опыты, которых взрыва не было. Область смесей, в которых взрыв распростра няется, и область смесей, не взрывающихся, разделяются для трех ука

нных серий опытов одной и той же четкой границей взрываемости, ко-рая, очевидно, не зависит от условий опыта в тех пределах, в которых ни изменялись. При давлениях кислорода выше 200 *мм* рт. ст. граница зрываемости в указанных координатах представляет собою прямую инию. При атмосферном давлении она проходит при 10,4 мол.% O_3.

Результаты опытов серии 1) не приводятся, так как они показали плою воспроизводимость. Разброс объяснялся недостаточной мощностью скры, поэтому дальнейшие опыты проводились при зарядке конденса-ора до 200 или 270 V.

При проведении опытов серии 5) взрывной сосуд с подводящей трубкой аходился в дьюаровском сосуде,заполненном смесью сухого льда с метиовым спиртом, имевшей температуру —77° С. Результаты опытов показаны на рис. 3*, из которого видно, что граница взрываемости при ох-

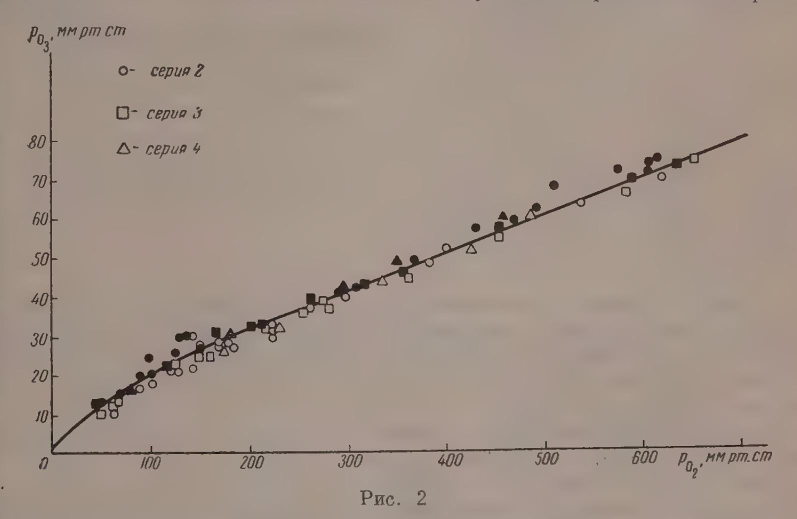


Рис. 2

лаждении проходит при более высоких концентрациях озона. Пунктиром показана граница взрываемости при комнатной температуре (по рис. 2).

Опыты серии 6) проводились при парциальном давлении озона 60 *мм* рт. ст. во всех случаях, в то время как температура взрывного сосуда варьировалась. При каждой температуре определялось минимальное парциальное давление разбавляющего кислорода, при котором взрыв еще может распространяться. Результаты опытов представлены в табл. 1 и графически на рис. 4. Граничное давление кислорода для —77° С взято из опытов серии 5). Из этих данных видно, что давление кислорода, соответствующее границе взрываемости, возрастает с ростом температуры тем быстрее, чем температура выше.

По приросту давления после вспышки газа может быть вычислена доля разложившегося озона, равная отношению удвоенного прироста давления к начальному парциальному давлению озона ($2\,\Delta p/p_{O_3}$). В случаях, когда воспламенение не имело места, прирост давления, вызванный разлагающим действием искры, составлял всего 0,01—0,1 *мм* рт. ст. В этом случае, очевидно, имеет место локализация процесса разложения в очень небольшой зоне вблизи искры. При воспламенении газа озон все же не разлагался нацело. На рис. 5 и 6 отложены значения $2\,\Delta p$ в зависимости от p_{O_3} для опытов серий 2) и 5). Из них видно, что степень разложения составляет соответственно 85 и 77%.

* Крестиками обозначены опыты, в которых наблюдались взрывы.

Измерения процента разложения озона позволили убедиться в том что во взрывном сосуде всегда имело место достаточно полное перемешива ние озона с разбавляющим газом. Для этого проводились опыты, в кото рых время между окончанием наполнения сосуда и пропусканием искры через смесь менялось от 1 до 30 мин.

Результаты одного из опытов представлены в табл. 2, в которой при ведены: время перемешивания газов t; их парциальные давления p_{O_3} и p_{O_2}, давление кислорода p_{O_2} (гран.), соответствующее границе взрывае мости при данном парциальном давлении озона (согласно рис. 2); прирост давления Δp; процент разложения озона. Постоянство процента разло жения свидетельствует о том, что перемешивание газов достигается до вольно быстро.

Таблица 1

t, °C	p_{O_2}	p_{O_3}/p_{O_2}	Вес.% O_3 в смеси
+60	638	0,094	12,4
+50	596	0,100	13,1
+26	515	0,116	14,9
— 4	456	0,132	16,5
—30	412	0,146	17,9
—77	340	0,176	20,9

Таблица 2

t, мин.	p_{O_3}	p_{O_2}	p_{O_2} (гран.)	Δp	% разлож.
1	72	580	620	30	83
5	68	573	580	28	82
10	74	611	640	30	81
30	72	610	620	29,5	82

Опыты с неразбавленным озоном были проведены также при использовании чисто теплового способа подрыва. Для этого во взрывной сосуд впаивалась платиновая проволочка толщиною 0,1 *мм*. Для поджигания газа проволочка нагревалась до красного каления пропусканием через нее электрического тока.

Граница взрываемости для чистого озона при тепловом способе подрыва оказалась равной 9,0±0,1 *мм* рт. ст.

При искровом способе подрыва она составляла только 1,8 — 2,0 *мм* рт. ст. Такое различие может объясняться тем, что при низких давлениях газа поджигающая искра горит по всему объему взрывного сосуда, приобретая форму тлеющего разряда; она не только воспламеняет газ, но, по-видимому, и активирует его, облегчая распространение пламени.

Результаты опытов с озоно-кислородными смесями в целом согласуются с данными других исследователей [2—5] в тех случаях, когда сравнение может быть проведено. Отличия от данных Шумахера [3] состоят в том, что, во-первых, нами не наблюдалась зависимость границы взрываемости от размеров сосуда и, во-вторых, было получено более резкое изменение границы в зависимости от температуры. Наконец, Кук и соавторы [4], пользовавшиеся искровым способом воспламенения, наблюдали (лишь в некоторых случаях) постепенный рост степени разложения озона при приближении состава смеси к границе взрываемости; впрочем авторы оговаривают, что это могло быть вызвано влиянием загрязнений.

Взрывы смесей озона с другими разбавляющими газами. В следующих опытах были определены границы взрываемости озона при комнатной температуре в смеси с другими разбавляющими газами: азотом, углекислым газом, аргоном, хлором, а также проведено несколько опытов с парами четыреххлористого углерода.

Первые три газа (N_2, CO_2, Ar) брались из баллонов, осушались серной кислотой, пропускались через колонки с силикагелем и подавались во взрывной сосуд через кран *4* (рис. 1). Хлор получался взаимодействием соляной кислоты с перманганатом калия, очищался пропусканием через склянки с водой и серной кислотой и собирался в стеклянном баллоне, который припаивался к крану *4* установки.

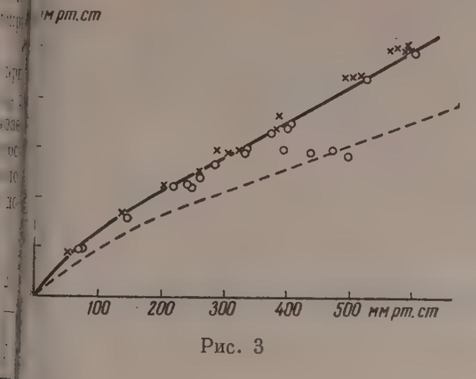


Рис. 3

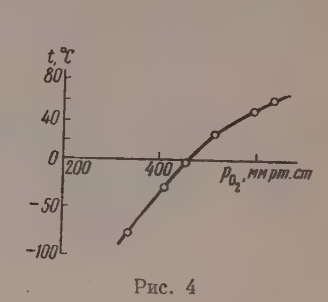


Рис. 4

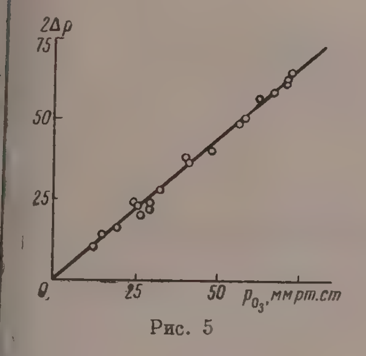


Рис. 5

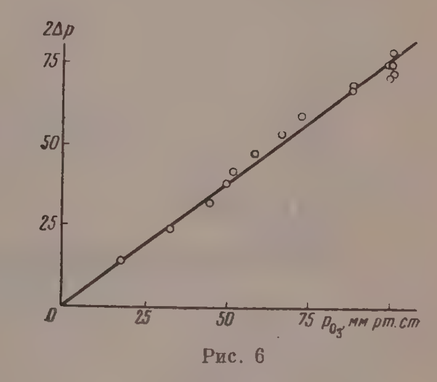


Рис. 6

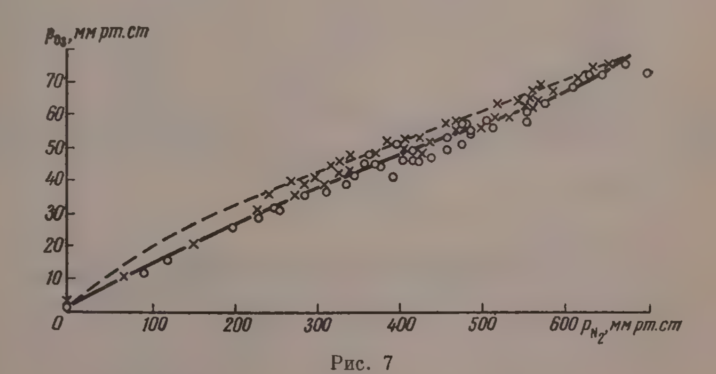


Рис. 7

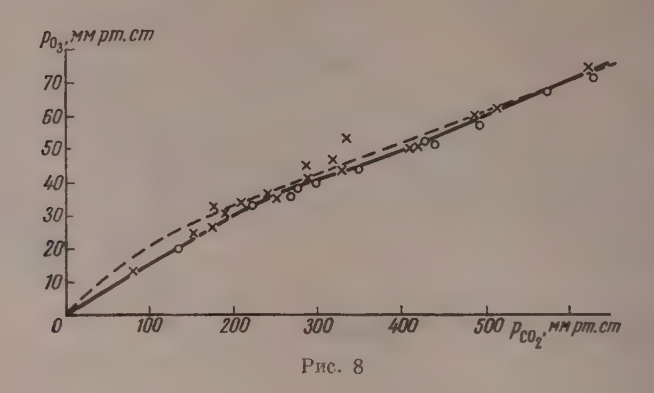


Рис. 8

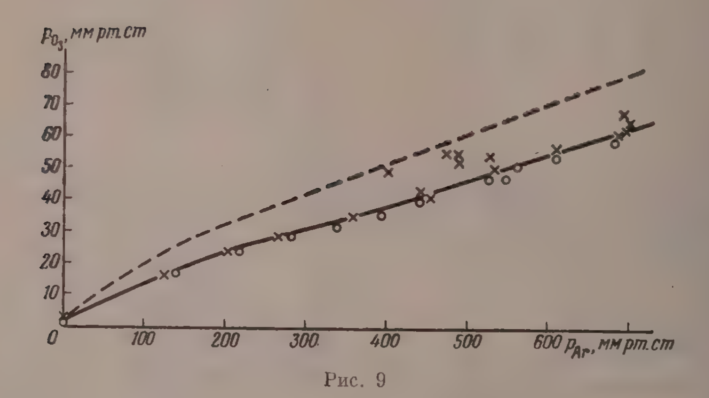


Рис. 9

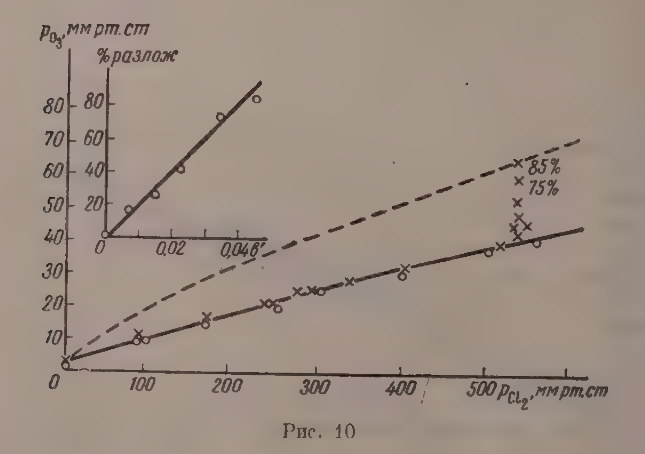


Рис. 10

Четыреххлористый углерод обрабатывался бромом с целью насыщения этилено-к связей в молекулах возможных примесей, поскольку, как известно, озон очень ивен по отношению к ненасыщенным органическим соединениям. Затем избыток ома удалялся взбалтыванием CCl_4 со щелочью, после чего вещество перегонялось осушалось хлористым кальцием. Жидкий CCl_4 вводился в трубку, припаянную к ану *4*, предварительно эвакуированную; жидкость частично испарялась, и ее пары олняли трубку, из которой они по мере надобности вводились во взрывной сосуд. ыты велись при парциальных давлениях CCl_4 не выше 100 *мм* рт. ст.; эта величина ределялась упругостью его паров при комнатной температуре.

На рис. 7—9 показаны результаты опытов с N_2, CO_2, Ar; пунктиром на ех рисунках обозначена граница взрываемости озоно-кислородных есей при той же температуре (по рис. 2). Из рисунков видно, что N_2 CO_2 в качестве разбавителей мало отличаются от кислорода, граница е взрываемости для смесей с ар-оном проходит в области значи-льно меньших концентраций озо-а (8,8 мол.% O_3 при атмосферном авлении).

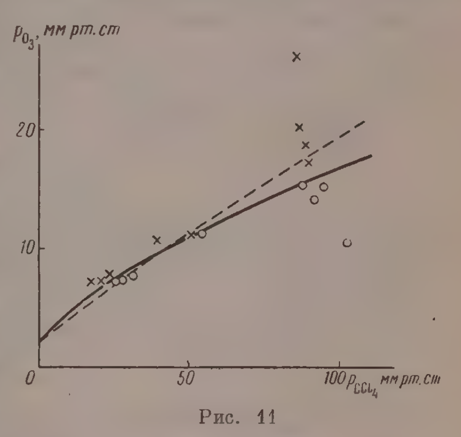


Рис. 11

Степень разложения озона пос-е вспышки в смесях с различными азбавителями не отличается от тепени разложения в смеси с кис-ородом.

Для смесей озона с Cl_2 и CCl_4 езкие границы взрываемости от-утствуют. При использовании Cl_2 постепенное изменение процен-а разложения озона происходит ри увеличении концентрации сме-и от 7 до 10,5 мол.% O_3 при ат-осферном давлении. Это объясня-тся, очевидно, тем, что разложение озона от действия искры распрост-раняется в этом случае на значительные объемы газа.

Граница на рис. 10 проведена таким образом, что ниже ее располага-ются смеси, в которых разложение озона после пропускания искры было меньше 1%, т. е. практически отсутствовало. Таким образом кривая, показанная на рисунке, является границей начала заметного разло-жения.

В области больших давлений эта граница также представляет прямую линию, т. е. описывается уравнением

$$p_{O_3} = a + b p_{Cl_2},$$

поэтому мы можем охарактеризовать точку, соответствующую каждому опыту, ее угловым «расстоянием» b' от границы начала разложения:

$$b' = \frac{p_{O_3} - a}{p_{Cl_2}} - b.$$

Зависимость процента разложения от b' для нескольких опытов показана на том же рис. 10 (в левом верхнем углу); для смесей озона с хлором она имеет приблизительно линейный вид. При условии 85%-ного разложения озона граница взрываемости смесей $O_3 + Cl_2$ близка к границе взрывае-мости для озоно-кислородных смесей.

Результаты опытов со смесями $O_3 + CCl_4$ показаны на рис. 11, на ко-тором, как и в случае хлора, проведена граница начала заметного разло-жения. Граница взрываемости при условии 85% разложения озона про-шла бы значительно выше, чем для озоно-кислородных смесей.

Выводы

Исследованы условия распространения пламени в газовых смесях озона с O_2, N_2, CO_2, Ar, Cl_2 и парами CCl_4 при давлениях до 1 *атм*. Для смесей с O_2, N_2, CO_2 и Ar существуют резкие концентрационные границы взрываемости; в координатах $p_{O_3}-p_x$ (p_x — парциальное давление разбавителя) они представляют собою монотонные функции, при повышении давления приближающиеся к прямолинейным. Для смесей с Cl_2 и CCl_4 границы несколько размазаны. Двухатомные разбавители и CO_2 дают практически совпадающие границы взрываемости (10,4 мол.% O_3 при 1 *атм* и 20°), для Ar граница проходит ниже (8,8 мол.% O_3), для CCl_4— выше, чем для всех других разбавителей.

Граница взрываемости для озоно-кислородных смесей не зависит в исследованных пределах от размеров сосуда и от мощности поджигающей искры; при снижении температуры она быстро повышается (до 14,3 мол. % O_3 при —77° и 1 *атм*).

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 5.IX.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Ястребов, Диссертация, МГУ, 1953.
2. E. H. Riesenfeld, Z. Elektrochem., 29, 121, 1923.
3. H. J. Schumacher, An. Asoc. quim. argent., 41, 230, 1953.
4. G. A. Cook, E. Spadinger, A. D. Kiffer, Ch. V. Klumpp, Industr. and Engng Chem., 48, 736, 1956.
5. G. M. Platz, C. K. Hersh, Industr. and Engng Chem., 48, 742, 1956.

THE PHYSICAL CHEMISTRY OF CONCENTRATED OZONE.

VII. THE CONCENTRATION BOUNDARIES OF FLAME PROPAGATION IN GASEOUS MIXTURES OF OZONE

V. V. Yastrebov, N. I. Kobozev (Moscow)

Summary

The conditions have been studied for the propagation of flames in gaseous mixtures of ozone with O_2, N_2, CO_2, Ar, Cl_2 and vapors of CCl_4 under pressures up to 1 atm. Sharp explosibility limits exist for mixtures with O_2, N_2, CO_2 and Ar. In $p_{O_3}-p_x$ coordinates (p_x — partial pressure of the diluent) these are monotonous functions becoming nearly linear at higher pressures. The boundaries are somewhat diffuse in the case of mixtures with Cl_2 and CCl_4. Diatomic diluents and CO_2 yield practically coinciding explosibility limits (10.4 mol.% O_3 at 1 atm. and 20°), for Ar the boundary is lower (8.8 mol.%) for CCl_4 higher than for all the other diluents.

The explosibility limit for ozone-oxygen mixtures in the range investigated is independent of the size of the vessel and of the energy of the incendiary spark, rising quickly with fall in temperature (up to 14.3 mol. % O_3 at — 77° and 1 atm.)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

О РАСЧЕТЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ХЕМОСОРБЦИИ

В. Б. Сандомирский и Ш. М. Коган

В работе одного из авторов [1] на основании статистического рассмотения были получены выражения для концентраций нейтральных и заряженных адсорбированных частиц.

В настоящей статье излагается схема получения изотерм адсорбции в рамках электронной теории хемосорбции. В качестве иллюстрации получен конкретный вид некоторых возможных изотерм адсорбции.

Рассмотрим адсорбцию акцепторного газа на поверхности плоскопараллельной пластинки полупроводника. При этом сделаем следующие основные предположения: 1) толщина полупроводника значительно больше дебаевской длины экранирования; 2) на поверхности полупроводника существуют адсорбционные центры различных сортов, т. е. поверхность в адсорбционном отношении неоднородна. Вместе с тем предполагается, что других ловушек для электронов (и дырок), кроме связанных с адсорбцией, на поверхности нет; 3) заполнения адсорбционных центров всех сортов малы («узкая» неоднородность).

Прежде всего рассмотрим случай, когда адсорбирующиеся молекулы не диссоциируют. Выражение для полного числа адсорбированных частиц при сделанных предположениях имеет вид:

$$N = \sum_i N_i e^{(\mu - f_i^0)/kT} + \sum_i N_i e^{(\mu + F - f_i^-)/kT}, \tag{1}$$

где N_i — число адсорбционных центров i-го сорта, μ — химический потенциал молекул в газовой фазе, F — уровень Ферми полупроводника, f_i^0 и f_i^- — свободные энергии в расчете на одну частицу для нейтральных и заряженных адсорбированных молекул соответственно.

При адсорбции поверхность полупроводников заряжается. Будем считать аналогично тому, как это делают в теории полупроводников, что при зарядке поверхности электронные уровни адсорбированных молекул смещаются на величину потенциала поверхности. Таким образом, имеем

$$f_i^- = f_{0i}^- - q\varphi_s, \tag{2}$$

где f_{0i}^- — свободная энергия заряженной молекулы на нейтральной поверхности, φ_s — потенциал поверхности относительно объема, q — абсолютная величина заряда электрона. Выпишем также известное выражение для μ:

$$\mu = kT \ln p + \chi(T),$$

где p — давление в газовой фазе, а $\chi(T)$ — вообще говоря, известная функция температуры. Равенство (1) принимает вид:

$$N = p(A + Be^{-u_s}), \tag{3}$$

где

$$A = \sum_i N_i \exp[(\chi - f_i^0)/kT],$$
$$B = \sum_i N_i \exp[(\chi + F - f_{0i})/kT], \qquad (4)$$
$$u = -q\varphi/kT.$$

Дальнейший план состоит в следующем. Чтобы получить изотерму адсорбции, необходимо выразить величину $\exp(-u_s)$, стоящую в правой части равенства (3), через концентрацию заряженных молекул. Это можно сделать, решив уравнение Пуассона с соответствующими граничными условиями. Для рассматриваемой системы уравнение Пуассона и граничные условия записываются в виде:

$$(d^2u/d\xi^2) = (4\pi q^2 L^2/\varepsilon kT)(N_D - N_A + n_2 - n_1); \qquad (5)$$
$$u(0) = 0; \; (du/d\xi)_{\xi=0} = 0; \qquad (6)$$
$$(du/d\xi)_{\xi=l/L} = (4\pi q^2 L/\varepsilon kT) Bp\exp(-u_s), \qquad (7)$$

где N_D, N_A, n_1 и n_2 — концентрации ионизованных доноров, ионизованных акцепторов, свободных электронов и свободных дырок в объеме полупроводника соответственно: L — длина экранирования; $\xi = x/L$; $2l$ — толщина кристалла; ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Схема уровней и система координат изображены на рис. 1.

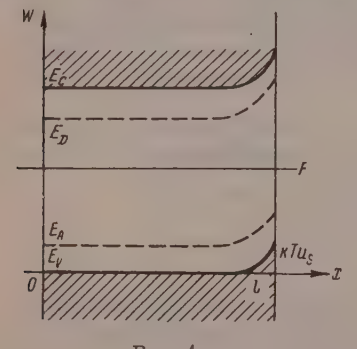


Рис. 1

Выражения для концентраций ионизованных примесных центров и концентрации носителей тока в объеме имеют вид:

$$\left.\begin{aligned} N_D &= \frac{N_D^0}{1 + \delta_D e^{(-E_D+F)/kT} e^{-u}}, \\ N_A &= \frac{N_A^0}{1 + \delta_A e^{(E_A-F)/kT} e^{u}}, \\ n_1 &= N_c e^{(F-E_c)/kT} e^{-u}, \\ n_2 &= N_v e^{(E_v-F)/kT} e^{u}. \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Здесь N_D^0 и N_A^0 — концентрация донорных и акцепторных примесных центров, N_c и N_v — эффективные числа квантовых состояний в зоне проводимости и в валентной зоне; E_D, E_A, E_C и E_v — уровни доноров, акцепторов, дна зоны проводимости и верхнего края валентной зоны в центре кристалла; δ_D и δ_A учитывают различие в кратностях вырождения основных состояний ионизованных и неионизованных соответствующих примесных центров (подробнее см. [2]). Подставляя выражения (8) в правую часть (5) и интегрируя один раз, получим

$$\left(\frac{du}{d\xi}\right)^2_{\xi=\frac{l}{L}} = \frac{8\pi q^2 L^2}{\varepsilon kT}\left\{N_D^0 \ln \frac{\delta_D^{-1} e^{(E_D-F)/kT} e^{u_s} + 1}{\delta_D^{-1} e^{(E_D-F)/kT} + 1} - \right.$$
$$\left. - N_A^0 \ln \frac{\delta_A^{-1} e^{(F-E_A)/kT} + 1}{\delta_A^{-1} e^{(F-E_A)/kT} e^{-u_s} + 1} - n_{10}(1 - e^{-u_s}) + n_{20}(e^{u_s} - 1)\right\}. \qquad (9)$$

Из (3) получаем

$$\exp(-u_s) = B^{-1}(N/p - A), \qquad (10)$$

ие чего из (7), (9) и (10) находим

$$p\,(N/p - A) = (\varepsilon kT / 2\pi q^2)^{1/2}\{\cdot\cdot\cdot\},\qquad(11)$$

$\{\cdot\cdot\cdot\}$ представляет выражение в фигурных скобках, стоящее в правой ти (9), в котором $\exp(-u_s)$ следует заменить по формуле (10). Уравие (11) есть общий вид изотермы адсорбции в координатах p, N/p.

Рассмотрим ряд частных случаев, соответствующих зличному положению уровня Ферми в области проанственного заряда. 1) Исследуем случай очень малых u_s ($u_s \ll 1$), да доля заряженной формы хемосорбции мала.

Из (3) в этом случае получаем изотерму Генри:

$$N = Ap.\qquad(12)$$

2) Рассмотрим случай полупроводника n-типа, расположение уровней в ором соответствует рис. 2.

Предполагается, что

$$\exp(u_s) \gg 1;\ \exp[(F - E_D)/kT - u_s] \gg 1.$$

гда

$$\{\cdot\cdot\cdot\} = n_{10}\exp(u_s)$$

согласно (10) и (11), получаем

$$N = Ap + Cp^{1/3},\qquad(13)$$

е

$$C = B^{1/3}(\varepsilon kT / 4\pi q^2 L)^{2/3}.$$

области не слишком больших давлений второй член может превалиро- ть над первым. В этом случае должна наблюдаться изотерма адсорбции ейндлиха с показателем $1/3$. При достаточно больших давлениях первый ен может начать превалировать над вторым. Тогда получим изотерму, изкую к изотерме Генри. Это происходит потому, что при адсорбции едствие заряжения поверхности доля заряженных молекул уменьшается при достаточно сильной зарядке число нейтральных молекул может ать значительно больше числа заряженных.

3) Рассмотрим случай дырочного полупроводника, расположение уровй в котором отвечает рис. 3. При этом предполагается, что

$$\exp[(E_A - F)/kT] \gg 1;\ \exp(u_s) \gg 1.$$

огда

$$\{\cdot\cdot\cdot\} = n_{20}\exp(u_s) = n_{20}B\,(N/p - A)^{-1}.$$

з (11) находим

$$N = Ap + Cp^{1/3},\qquad(14)$$

е. опять получаем изотерму, состоящую, как и в (13), из двух частей — зотермы Генри и изотермы Фрёйндлиха.

Заметим, что такой же результат получается и при расположении ровней согласно рис. 4, а также в случае собственного полупроводника.

4) Пусть расположение уровней в полупроводнике n-типа соответвует случаю, изображенному на рис. 5. Иначе говоря, пусть

$$\exp[(E_D - F)/kT] \ll 1;\ u_s \gg (F - E_D)/kT.$$

огда

$$\{\cdot\cdot\cdot\} = N_D^0 u_s.$$

одставляя это выражение в (11) и используя (10), находим

$$p\,(N/p - A) = C\,[\ln B\,(N/p - A)^{-1}]^{1/2},\qquad(15)$$

де

$$C = (\varepsilon kT N_D^0 / 2\pi q^2)^{1/2}.$$

В случае, когда нейтральных молекул на поверхности нет, $A = 0$, отс[…] имеем

$$N^2 = C^2 \ln (B/N) + C^2 \ln p,$$

т. е. получаем логарифмическую изотерму с дополнительным член[…] $C^2 \ln(B/N)$, слабо зависящим от заполнения поверхности. Заметим, […] в случае расположения уровней согласно рис. 6 вид изотермы получае[…] таким же.

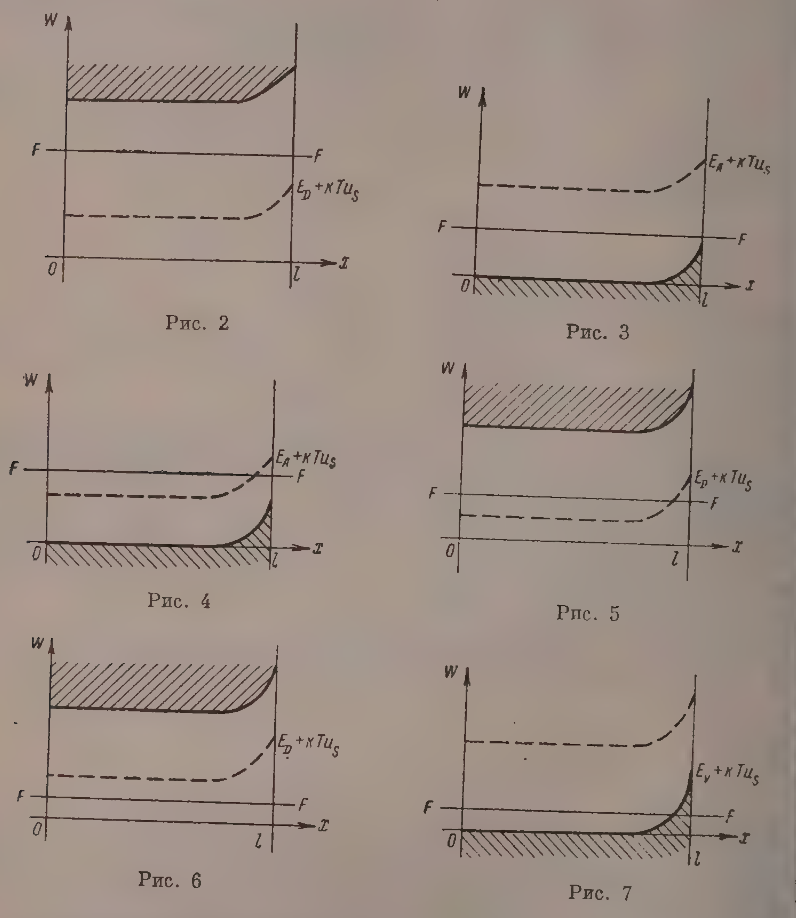


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Рис. 6

Рис. 7

5) Рассмотрим также очень приближенно случай, когда уровень Фер[…] пересекает около поверхности валентную зону (рис. 7). Будем считат[…] что в валентной зоне около поверхности дырочный газ вырожден. Тог[…] (см., например, [3]):

$$n_2 = (4N_v / 3\sqrt{\pi}) [(E_v - F) / kT + u]^{3/2}.$$

В правой части уравнения Пуассона (5) оставим только один член с […] Можем написать:

$$\{\cdots\} = \int\limits_{(F-E_v)/kT}^{u_s} (4N_v / 3\sqrt{\pi}) [(E_v - F) / kT + u]^{3/2} du =$$

$$= (8N_v / 15\sqrt{\pi}) [(E_v - F) / kT + u_s]^{5/2}$$

$$\{\cdots\} = (8N_v / 15\sqrt{\pi})\, u_s^{5/2}.$$

ставляя последнее выражение в (11), учитывая (10) и считая, что на ерхности нет нейтральных молекул, получаем

$$N^{4/5} = C \ln (B / N) + C \ln p, \qquad (17)$$

$$C = (\varepsilon k T N_v / \pi^{3/2} q^2)^{1/2}.$$

этого результата следует, что логарифмическая изотерма может быть и адсорбции акцепторного газа не только на полупроводнике n-типа, и на полупроводнике p-типа.

Проанализируем физический смысл полученых здесь результатов. Адсорбированные частицы являются зушками для электронов и дырок адсорбента. Вследствие этого при адбции поверхность полупроводника заряжается, и в его объеме индуруется пространственный заряд противоположного знака. Заряженная лекула адсорбата находится в поле, созданном пространственным заряи и всеми остальными заряженными адсорбированными молекулами. о взаимодействие можно приближенно учесть, если считать (как было сдено выше), что каждая заряженная адсорбированная молекула находится поле с потенциалом φ_s, который отыскивается из уравнения Пуассона соответствующими граничными условиями. Существенно подчеркнуть, о φ_s учитывает не что иное, как взаимодействие заряженных адсорбиванных молекул между собой. Потенциал φ_s, в котором находится ряженная молекула, можно рассматривать как потенциал диполей с льшим плечом порядка длины экранирования ($\sim 10^{-4}$—10^{-5} *см*). Отсюясно, что это взаимодействие будет, по-видимому, намного сильнее ивиального диполь-дипольного взаимодействия между адсорбированными частицами.

Изложенные выше расчеты относятся к простейшей модели поверхсти полупроводникового адсорбента. Ее достоинство состоит в том, го на ее основе удается получить явный вид изотерм хемосорбции и иболее простым образом установить физические причины отступлеий от ленгмюровских закономерностей. Кроме того, именно такая моль поверхности рассматривалась в теории поверхностного слоя (см. [4]), которой при выводе изотерм был сделан ряд дополнительных необоснонных допущений и был получен вывод о том, что при адсорбции акепторного газа для n-полупроводника характерна логарифмическая отерма, а для p-полупроводника — изотерма типа Фрейндлиха. В действительности же, как показывает наш расчет, такого соответствия нет.

Особенности хемосорбции на реальной поверхности полупроводника удут рассмотрены в отдельной статье.

Выводы

1. Изложена последовательная схема вычисления изотерм адсорбции электронной теории хемосорбции.

2. Для случая неоднородной поверхности без неадсорбционных уровней олучено общее выражение изотермы в координатах p и N/p для невырожденного полупроводника с произвольным расположением энергетических уровней в объеме.

3. Для ряда характерных примеров расположения уровней в полупрооднике из общего вида изотермы получены соответствующие частные слуаи. Найденные изотермы относятся к изотермам типа Генри, Фрейндлиха

и логарифмической. Установлено, что между типом полупроводника видом изотерм нет однозначного соответствия.

4. Показано, что при расчете изотерм в электронной теории хемосо ции автоматически учитывается дальнодействующее кулоновское взаи действие между адсорбированными частицами.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
30. XI. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. М. Коган, Ж. физ. химии, 33, 156, 1959.
2. А. Г. Самойлович, Доповіді АН УРСР, № 3, 174, 1954.
3. В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИИЛ, М., 1953, стр. 29
4. K. Kauffe, Adv. Catalysis, VII, 213, 1955.

CALCULATION OF THE ADSORPTION ISOTHERM IN THE ELECTRONIC THEO OF CHEMISORPTION

V. B. Sandomirskii* and *Sh. M. Kogan

Summary

An outline of the consecutive stages in the calculation of the adsorption isotherm the basis of the electronic theory of chemisorption is presented. A generalized expr sion has been obtained for the isotherm in p and N/p coordinates for a non-degener semiconductor with arbitrary distribution of electronic levels. For particular cases t led to the Henry, Freundlich and logarithmic isotherms.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА. I

Л. И. Кришталик

Механизм электролитического выделения водорода определяется соотшением скоростей элементарных процессов превращения ионов водода в адсорбированный атомарный и молекулярный водород и обратных реакций.

Целью данной работы является оценка различных возможных путей деления водорода, исходя из теоретического расчета стационарных ачений указанных скоростей методом активированного комплекса.

Наши расчеты выполнены в предположении простой адсорбции, т. е. сорбции невзаимодействующих атомов на однородной поверхности. отя это предположение справедливо только при малых заполнениях порхности, мы воспользовались им, поскольку оно представляется приеммым для определения порядка соответствующих величин.

Расчет скорости разряда ионов водорода был проведен нами ранее]. Для тока разряда было получено следующее выражение

$$\vec{i}_{\text{р}} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma^{\beta}_{\text{H}_3\text{O}^\cdot}}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-\beta} c^{\beta}_{\text{H}_3\text{O}^\cdot} p^{\alpha/2}_{\text{H}_2} a^{\alpha}_{\text{H}_2\text{O}} \times$$

$$\exp\left\{-\frac{1}{RT}\left[\alpha H_{a_{\text{H}_2\text{O}}} + \beta\Delta H_{a_{\text{H}_3\text{O}^\cdot}} + \alpha\Delta H_{a_\text{H}} + \Delta H^{\neq}_{00} + \alpha T\left(S^0_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2}S^0_{\text{H}_2}\right)\right]\right\} \times$$

$$\times (1-\theta)\exp\frac{\alpha\eta F - \beta\psi_1 F}{RT}. \qquad (1)$$

дееь ε — заряд электрона, $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент, γ — оэффициенты активности, a — активность, ΔH_a — энергия адсорбции, $H^{\neq}_{00}$ — универсальная энергия активации разряда, не зависящая от эплоты разряда и определяемая через энергию активации при равноэсном потенциале $\Delta H^{\neq}_{0e}$, энергии адсорбции и энтропии реагирующих еществ уравнением

$$\Delta H^{\neq}_{00} = \Delta H^{\neq}_{0e} - \alpha\Big[\Delta H_{a_\text{H}} + \Delta H_{a_{\text{H}_2\text{O}}} - \Delta H_{a_{\text{H}_3\text{O}}} +$$

$$+ T\left(S^0_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2}S^0_{\text{H}_2} - S^0_{\text{H}_3\text{O}^\cdot} - S_e\right)\Big], \qquad (2)$$

$\Delta H^{\neq}_{00}$ может быть найдена путем построения диаграммы потенциальной нергии, причем потенциальные кривые связей O — H и M — H располааются таким образом, чтобы их уровни нулевой энергии находились а одинаковой высоте. Степень заполнения обозначена θ, перенапряжение — η, остальные обозначения — обычные.

Вывод уравнения для тока электрохимической десорбции в основных ертах повторяет вывод уравнения (1) и поэтому здесь не приводится

$$\vec{i}_{\text{эд}} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma^{\beta'}_{\text{H}_3\text{O}^\cdot}}{\gamma^{\neq'}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-\beta'} c^{\beta'}_{\text{H}_3\text{O}^\cdot} p^{\alpha'/2}_{\text{H}_2} a^{\alpha'}_{\text{H}_2\text{O}} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{RT}\Big[\alpha'\Delta H_{a_{\text{H}_2\text{O}}} + \beta'\Delta H_{a_{\text{H}_3\text{O}^\cdot}} + \alpha'\Delta H_{a_{\text{H}_2}} - \alpha'\Delta H_{a_\text{H}} +\right.$$

$$\left.+ \Delta H^{\neq'}_{00} + \alpha' T\left(S^0_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2}S^0_{\text{H}_2}\right)\Big]\right\}\exp\frac{\alpha'\eta F - \beta'\psi_1 F}{RT}\theta. \qquad (3)$$

Универсальная энергия активации электрохимической десорбци
$\Delta H_{00}^{\neq'}$ аналогично $\Delta H_{00}^{\neq}$ определяется следующим уравнением

$$\Delta H_{00}^{\neq'} = \Delta H_{0e}^{\neq} - \alpha' [\Delta H_{a_{H_2}} + \Delta H_{a_{H_2O}} - \Delta H_{a_{H_3O^\cdot}} - \Delta H_{a_H} + T (S^0_{H_2O} + S^0_{H_2} - S^0_{H_3O^\cdot} - S^0_{H_s} - S_e)], \quad ($$

$S^0_{H_s}$ — стандартная энтропия адсорбированного водорода, при данн выборе стандартных состояний равная нулю. Как и при выводе (1 принято, что энтропия активированного комплекса составляет долю от энтропии иона $H_3O^\cdot$ [2] (концентр ции выражены в мольных долях). Эн ропия электрона в металле $S_e \approx 0$.

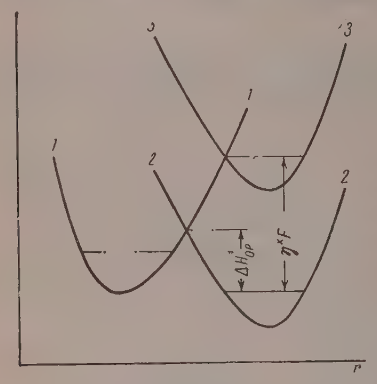


Рис. 1. Схема потенциальных кривых: 1 — адсорбированный водород; 2 — ион $H_3O^\cdot$ при равновесном потенциале; 3 — то же при перенапряжении η^*, начиная с которого энергия активации обращается в нуль

В уравнениях (3) и (4), с одн стороны, и в (1) и (2), с другой — в личина ΔH_{a_H} входит с разным знако ибо в акте разряда адсорбированн водород является конечным, а п электрохимической десорбции — начал ным состоянием.

Из обычной схемы потенциальн кривых с необходимостью вытекае что при повышении потенциала до о ределенного значения должен сущес венно измениться характер как проце са разряда, так и процесса электрох мической десорбции. Как видно из сх мы, приведенной на рис. 1, начиная некоторого перенапряжения, при кот ром уровень нулевой энергии свя О — Н поднимается до пересечения потенциальной кривой адсорбирова ного водорода, энергия активации обращается в нуль, и скорость эле тродной реакции становится не зависящей от потенциала *. Выражения дл скоростей такого безактивационного разряда и электрохимической десор ции могут быть получены из уравнений (1) и (3), если положить них, соответственно,

$$\Delta H_{00}^{\neq} = 0, \quad \Delta H_{00}^{\neq'} = 0, \quad \alpha = \alpha' = 0, \quad \beta = \beta' = 1;$$

$$\overrightarrow{i}^*_{\text{р}} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma_{H_3O^\cdot}}{\gamma^{\neq}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-1} c_{H_3O} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{a_{H_3O^\cdot}} + \psi_1 F}{RT}\right) (1 - \theta); \quad ($$

$$\overrightarrow{i}^*_{\text{эд}} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \frac{\gamma_{H_3O^\cdot}}{\gamma^{\neq'}} \cdot 10^{15} \cdot 56^{-1} c_{H_3O} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{a_{H_3O^\cdot}} + \psi_1 F}{RT}\right) \theta. \quad ($$

Уравнения (5) и (6) отличаются только характером зависимости то от θ. Этого и следовало ожидать, поскольку здесь отсутствует различи энергии активации. В (5) и (6) сохранился член с $\Delta H_{a_{H_3O^\cdot}}$ и ψ_1, учит вающий их влияние на поверхностную концентрацию ионов водород но не на энергию активации. Концентрации конечных продуктов электр лиза (H_2, H_2O) входили в (1) и (3) лишь благодаря их влиянию н равновесный скачок потенциала и поэтому в (5) и (6) отсутствую

* Скорость реакции непосредственно не зависит от потенциала, но может косвен зависеть от него, если изменение потенциала ведет к изменению степени заполнен (см. ниже).

ропийный член также исключается, поскольку, с одной стороны, ıадает влияние скрытой теплоты электродной реакции на энергию ивации и, с другой стороны, $\Delta S^{\neq} = 0$, ибо при безактивационном оцессе активированный комплекс совпадает с исходным состоянием.

Скорость каталитической рекомбинации атомов водорода, выраженная электрических единицах, равна

$$\vec{i}_{\text{кат}} = \varepsilon \frac{kT}{h} \varkappa \cdot 6 \cdot 10^{15} g e^{-\Delta H^{\neq}_{\text{кат}}/RT} \theta^2. \qquad (7)$$

есь g — координационное число центров адсорбции (в дальнейшем инято $g = 4$), $6 \cdot 10^{15}$ — наибольшее число атомов H, способных адсорбироваться на 1 $см^2$ поверхности. Уравнение (7) вытекает из уравнения, нного М. И. Темкиным [3] для скорости реакции на поверхности, и учесть, что колебательные функции распределения адсорбированх частиц практически равны единице, что фактор симметрии для тивированного комплекса равен двум и что в каждом элементарном ге реакции с поверхности удаляются 2 атома водорода.

Запишем приведенные выше уравнения следующим образом:

$$\vec{i}_{\text{р}} = \vec{K}_{\text{р}} (1 - \theta) \cdot 10^{\eta'}, \qquad \vec{i}^{*}_{\text{р}} = \vec{K}^{*}_{\text{р}} (1 - \theta),$$
$$\vec{i}_{\text{кат}} = \vec{K}_{\text{кат}} \theta^2, \qquad (8)$$
$$\vec{i}_{\text{эд}} = \vec{K}_{\text{эд}} \theta \cdot 10^{\eta'}, \qquad \vec{i}^{*}_{\text{эд}} = \vec{K}^{*}_{\text{р}} \theta.$$

десь

$$\eta' = \frac{\alpha \eta F}{2{,}3RT} = \frac{\eta}{0{,}118}, \qquad \alpha = \alpha' = \frac{1}{2}.$$

Для обратных реакций можно записать *

$$\overleftarrow{i}_{\text{р}} = \overleftarrow{K}_{\text{р}} \theta \cdot 10^{-\eta'}, \qquad \overleftarrow{i}^{*}_{\text{р}} = \overleftarrow{K}^{*}_{\text{р}} \theta \cdot 10^{-2\eta'},$$
$$\overleftarrow{i}_{\text{кат}} = \overleftarrow{K}_{\text{кат}} (1 - \theta)^2, \qquad (9)$$
$$\overleftarrow{i}_{\text{эд}} = \overleftarrow{K}_{\text{эд}} (1 - \theta) \cdot 10^{-\eta'}, \qquad \overleftarrow{i}^{*}_{\text{эд}} = \overleftarrow{K}^{*}_{\text{эд}} (1 - \theta) \cdot 10^{-2\eta'}.$$

Из условий равновесия находим

$$\overleftarrow{K}_{\text{р}} = \vec{K}_{\text{р}} / q, \qquad \overleftarrow{K}^{*}_{\text{р}} = \vec{K}^{*}_{\text{р}} / q,$$
$$\overleftarrow{K}_{\text{кат}} = \vec{K}_{\text{кат}} q^2, \qquad q = \frac{\theta_0}{1 - \theta_0}, \qquad (10)$$
$$\overleftarrow{K}_{\text{эд}} = \vec{K}_{\text{эд}} q, \qquad \overleftarrow{K}^{*}_{\text{эд}} = \vec{K}^{*}_{\text{р}} q.$$

Здесь θ_0 — равновесная степень заполнения.

В общем случае условие стационарности покрытия поверхности водородом запишется в виде

$$\vec{i}_{\text{р}} - \overleftarrow{i}_{\text{р}} - \vec{i}_{\text{эд}} + \overleftarrow{i}_{\text{эд}} - \vec{i}_{\text{кат}} + \overleftarrow{i}_{\text{кат}} = 0. \qquad (11)$$

* Удвоение показателя степени в уравнениях для $\overleftarrow{i}^{*}_{\text{р}}$ и $\overleftarrow{i}^{*}_{\text{эд}}$ связано с тем, что для этих процессов $\beta = 1$, а в η' входит величина $\alpha = 1/2$.

Уравнения (8) — (11) достаточны для определения стационарного знач[е]ния θ, всех элементарных токов * и суммарного тока $\vec{I} = \vec{i}_р - \overleftarrow{i}_р + \vec{i}_{эд} - \overleftarrow{i}_{эд}$

Оценка величин, необходимых для расчета $\vec{K}_р$, дана ранее [1]. Сложная конфигурация активированного комплекса при процессе электр[о]химической десорбции затрудняет приближенную оценку $\Delta H^{\neq'}_{00}$ пут[ем] замены поверхности потенциальной энергии потенциальными кривым[и] связей. Несомненно, однако, что расстояние между минимумами поте[н]циальной энергии, соответствующими начальному и конечному полож[е]ниям атома водорода, для электрохими[]ческой десорбции существенно меньш[е], чем для разряда **. Поэтому $\Delta U^{\neq'}_{00}$ должн[о] быть значительно меньше $\Delta U^{\neq}_{00} \approx 10$ *ккал*. В дальнейшем принято $\Delta U^{\neq'}_{00} \approx 1,5$ *ккал*, т. [е.]

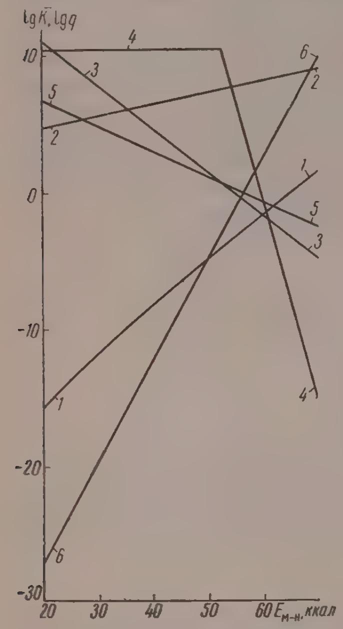


Рис 2. Рассчитанные значения констант скоростей и q: *1* — $\vec{K}_р$; *2* — $\vec{K}_р^*$; *3* — $\vec{K}_{эд}$; *4* — $\vec{K}_{кат}$; *5* — $\vec{K}'_{кат}$; *6* — q

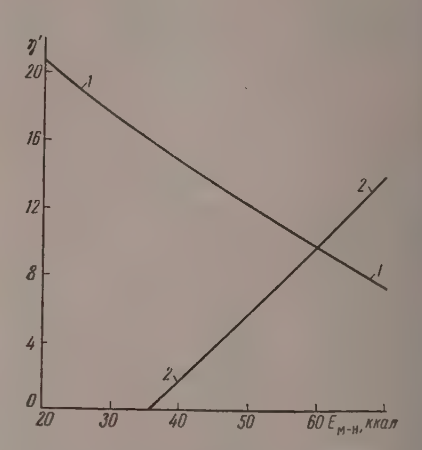


Рис. 3. Перенапряжения, соответствующие: *1* — началу безактивационных процессов разряда и *2* — электрохимической десорбции

$\Delta H^{\neq'}_{00} \approx 1$ *ккал*. $\Delta H_{a_{H_2}}$ складывается из энергии адсорбции в отсутстви[е] растворителя (для физической адсорбции ее можно оценить в 1—2 *ккал*) и энергии отталкивания молекул H_2 и H_2O, вряд ли превышающе[й] 10 *ккал*. Приведенная оценка величин, относящихся к процессу электро[]химической десорбции, весьма приближенна, однако можно считать, чт[о] ошибки не превышают нескольких килокалорий, причем рассчитанно[е] значение $\vec{K}_{эд}$, по всей вероятности, несколько занижено.

---

* Мы не учитываем предложенный Н. И. Кобозевым [4] эмиссионный механиз[м] удаления водорода, поскольку расчет методом активированного комплекса приводит в согласии с выводами А. Н. Фрумкина и сотрудников [5], к заключению о том, что этот механизм не может обеспечить отвода сколько-нибудь существенной дол[и] тока. Вместе с тем для металлов с высоким перенапряжением эмиссионный ток мо[]жет достигать величины, доступной экспериментальному обнаружению. Мы предпо[]лагаем впоследствии более подробно рассмотреть этот вопрос.

** Это обстоятельство не учитывается в расчетах Геришера [6].

Энергию активации каталитической рекомбинации принимаем равной ю для экзотермического и равной ΔH реакции для эндотермического цессов. В последнем случае

$$\Delta H^{\neq}_{\text{кат}} = -104{,}2 - 2R_{\text{H--H}_2\text{O}} + 2E_{\text{M--H}} + \Delta H'_{a_{\text{H}_2}},$$

104,2 — ΔH диссоциации H_2, $E_{\text{M--H}}$ — энергия связи адсорбированого атома водорода с металлом (в отсутствие растворителя), $R_{\text{H--H}_2\text{O}} =$

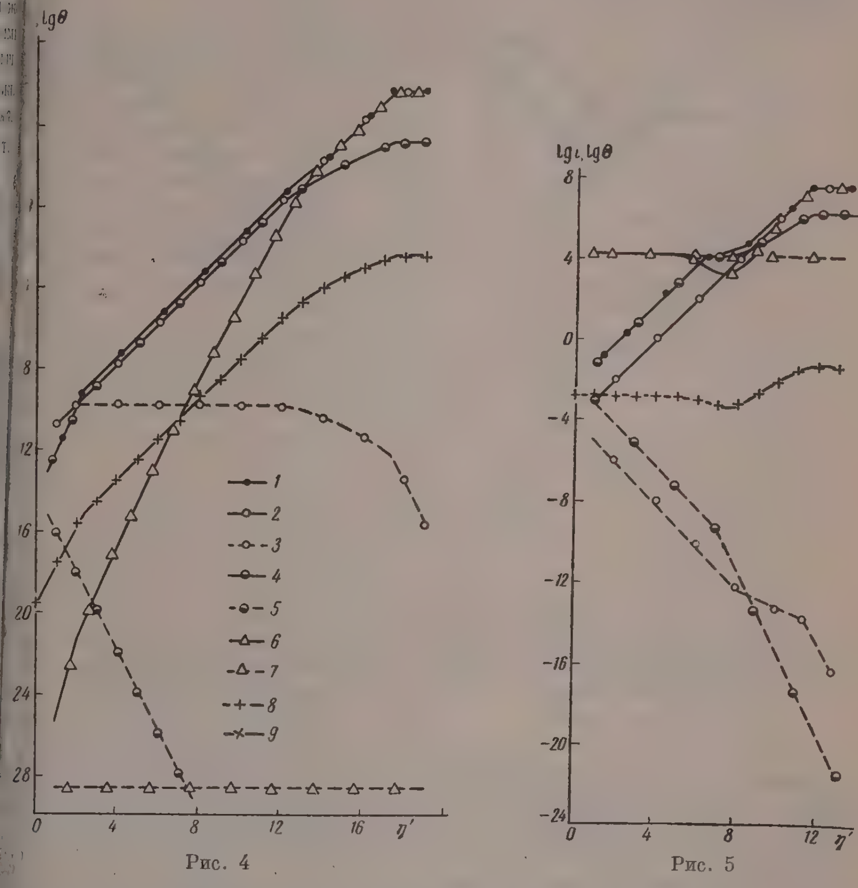


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Плотности тока и степени заполнения при $E_{\text{M--H}} = 30$ *ккал*: 1 — $\vec{I}$; 2 — $\vec{i}_{\text{р}}$; — $\overleftarrow{i}_{\text{р}}$; 4 — $\vec{i}_{\text{эд}}$; 5 — $\overleftarrow{i}_{\text{эд}}$; 6 — $\vec{i}_{\text{кат}}$; 7 — $\overleftarrow{i}_{\text{кат}}$; 8 — θ; 9 — (1 — θ) (только для рис. 7 и 8)

Рис. 5. Плотности тока и степени заполнения при $E_{\text{M--H}} = 52{,}5$ *ккал*. Обозначения см. рис. 4

= 2,1 *ккал* — энергия отталкивания его от ближайшей молекулы воды [1]. $\Delta H'_{a_{\text{H}_2}}$ отличается от оцененной выше, так как благодаря плоскому асположению молекул H_2 на поверхности электрода энергия ван-дер-аальсова притяжения увеличивается (примерно в два раза), а энергия тталкивания, в связи с увеличением межмолекулярных расстояний, меньшается (принята равной 7 *ккал*).

Расчет θ_0 проведен по уравнению М. И. Темкина [3], причем энергия вязи М — Н уменьшена на величину $R_{\text{H--H}_2\text{O}}$.

Рассчитанные значения констант уравнений (8) и q представлены рис. 2 *. На рис. 3 нанесены значения η', при которых процесс разря или электрохимической десорбции становится безактивационным. Ин ресно отметить, что для металлов с низкой $E_{\text{М—Н}}$ электрохимичес десорбция оказывается безактивационной при любых катодных поля зациях (аналогичное предположение высказывалось А. Н. Фрумкин и сотрудниками [5]).

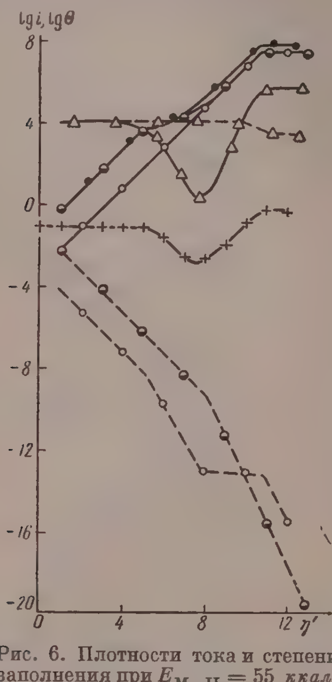


Рис. 6. Плотности тока и степени заполнения при $E_{\text{М—Н}} = 55$ *ккал.* Обозначения см. рис. 4

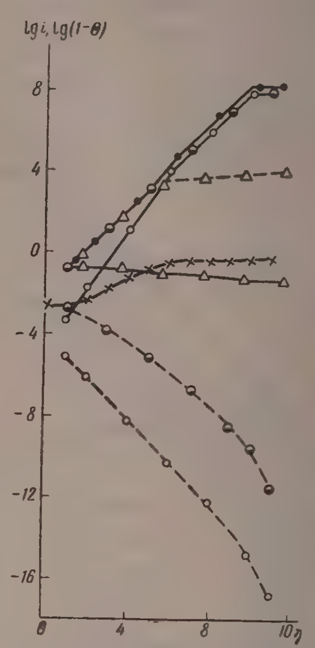


Рис. 7. Плотности тока и степени заполнения при $E_{\text{М—Н}} = 60$ *ккал.* Обозначения см. рис. 4

Наиболее типичные кривые $\lg i - \eta'$ приведены на рис. 4—8. рис. 9 и 10 в координатах $\eta' - E_{\text{М—Н}}$ и $\lg \overrightarrow{I} - E_{\text{М—Н}}$ представлены гр ницы областей с различным механизмом электролитического выделен водорода **.

Для металлов с низкой энергией связи (рис. 4, $E_{\text{М—Н}} = 30$ *ккал*) п малых поляризациях $\overrightarrow{i}_{\text{р}} = \overleftarrow{i}_{\text{р}}$ и суммарный ток равен току безактивацио ной электрохимической десорбции (рис. 9, 10, область I). Зависимос тока от потенциала определяется зависимостью от него θ, которая этих условиях имеет вид $\theta = q \cdot 10^{2\eta'}$. Поэтому константа Тафеля в обл сти I равна 0,059V, $\partial\eta / \partial\text{pH} = 0{,}059\text{V}$. Область I относится к весь низким плотностям тока, так что ее количественное экспериментальн исследование сопряжено с большими трудностями.

---

* Расчет выполнен для $\psi_1 = 0$, $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ *моль/л*, $p_{\text{H}_2} = 1$ *атм* и $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$.

**Указанные границы носят несколько условный характер. В действительно переход от одного механизма к другому происходит постепенно. То же относи и к резким переломам кривых на рис. 4—8. В частности, более вероятен непрер ный переход от $\alpha = {}^1/_2$ к $\alpha = 0$ (безактивационные процессы).

При дальнейшем повышении поляризации (рис. 4) плотность тока определяется стадией разряда, отвод атомов водорода с поверхности — электрохимической десорбцией (область *II*) или, при более высоком перенапряжении, каталитической рекомбинацией (область *III*). Соотношения здесь полностью описываются обычными уравнениями теории замедленного разряда. Некоторое увеличение константы b возможно при переходе от одного пути удаления водорода к другому.

В конце концов, повышение поляризации приводит к наступлению предельного тока разряда, т. е. безактивационному процессу разряда при постоянной степени заполнения поверхности. Предельный ток разряда есть необходимое следствие того обстоятельства, что энергия активации разряда конечна и уменьшается с ростом потенциала. Наш расчет делает понятным, почему это явление до сих пор не было обнаружено — речь идет о громадных плотностях тока—порядка 10^5 А/$см^2$ и выше (до 10^9 А/$см^2$), исследование которых связано с исключительными экспериментальными трудностями *.

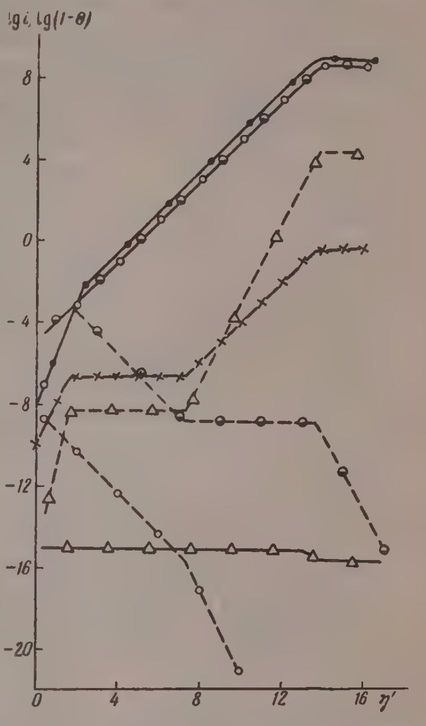


Рис. 8. Плотности тока и степени заполнения при $E_{М-Н} = 70$ *ккал*. Обозначения см. рис. 4

На рис. 5 представлена кривая для $E_{М-Н} = 52{,}5$ *ккал*. Здесь вплоть до весьма высоких плотностей тока скорость электрохимической десорбции намного превышает скорость разряда. Возобновление адсорбированного водорода достигается не за счет разряда ионов водорода, а за счет адсорбции из газовой фазы. Такие же соотношения наблюдаются и в других случаях (рис. 6, 7).

Таким образом, для катодов с довольно широким интервалом значений $E_{М-Н}$ вплоть до определенных поляризаций и плотностей тока (область *IV* на рис. 9 и 10) вероятен механизм выделения водорода, сводящийся к замедленной электрохимической десорбции атомарного водорода, предварительно адсорбированного из газовой фазы. Этот механизм, который мы будем для краткости именовать адсорбционно-электрохимическим, насколько нам известно, ранее подробно не обсуждался, что, вероятно, связано с распространенным мнением о малой скорости адсорбции из газовой фазы при больших катодных поляризациях [7]. Как видно из вышеизложенного, эта скорость достаточно велика и, кроме того, может существенно возрастать с ростом поляризации благодаря уменьшению степени заполнения (рис. 7).

Особенностью рассматриваемого механизма является то обстоятельство, что, в отличие от обычной схемы — разряд и затем удаление адсорбированного водорода,— здесь процесс разряда существенной роли не играет.

* К аналогичному заключению можно подойти и другим путем. Реальная энергия активации разряда при $\eta = 0$ на ртутном катоде составляет 21,7 *ккал* [2]. При $\alpha = 1/2$ она обращается в нуль при $\eta = 1{,}88$ V, что соответствует плотности тока 10^4 А/$см^2$.

Зависимость силы тока при адсорбционно-электрохимическом выделении водорода от поляризации, концентрации ионов водорода и других факторов описывается уравнением (3) и совершенно аналогична таковой для механизма замедленного разряда. Аналогично замедленному разряду каждый акт наиболее медленной стадии адсорбционно-электрохимического механизма связан с переносом в электрической цепи одного электрона ($\vec{I} = \vec{i}_{эд}$), тогда как при замедленной электрохимической десорбции, следующей за разрядом, переносятся 2 электрона ($\vec{I} = \vec{i}_{эд} + \vec{i}_{р} = 2\vec{i}_{эд}$). Различие адсорбционно-электрохимического механизма и механиз-

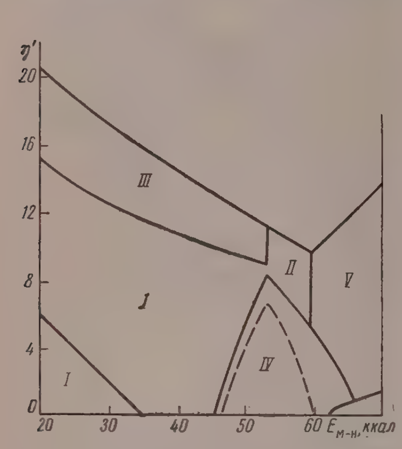


Рис. 9. Области с различным механизмом выделения водорода. Обозначения см. в тексте

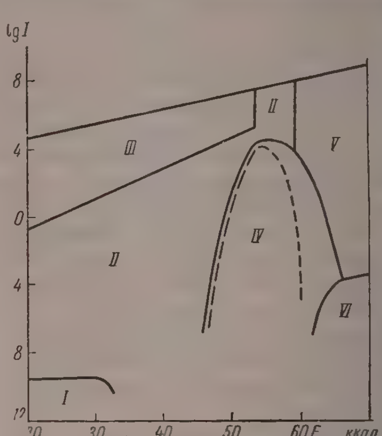


Рис. 10. Области с различным механизмом выделения водорода. Обозначения см. в тексте

ма замедленного разряда должно проявляться в опытах с мечеными ато-мами, приводя к разному изотопному составу выделяющегося водорода.

Область адсорбционно-электрохимического механизма охватывае электроды с различной степенью заполнения поверхности — от очен низкой ($\theta \approx 10^{-8}$) до очень высокой ($1 - \theta \approx 10^{-6}$). Поэтому сделанны при расчете допущения не могут быть справедливыми во всей этой обла-сти, и ее границы и соответствующие ей кинетические закономерност должны быть уточнены впоследствии с учетом взаимодействия адсорби-рованных атомов.

Возвращаясь к рис. 5, отметим, что область *IV* заканчивается пре-дельным током. При этом максимальная величина адсорбционного ток $\overleftarrow{i}_{кат}$ в данном случае совпадает с током, при котором наблюдается перехо к безактивационной электрохимической десорбции. При других значе-ниях это совпадение не имеет места, и вместо резких площадок появля-ются перегибы кривых (рис. 6). Значения η' и $\lg\vec{I}$, отвечающие этим пере-гибам, нанесены на рис. 9 и 10 пунктирными кривыми. Области под ним характеризуются степенями заполнения, весьма близкими к равновесным.

При большей $E_{М-Н}$ (очень высокие θ_0) $\overleftarrow{i}_{кат}$ при равновесии мног меньше своего максимального возможного значения, и в этом случа предельный адсорбционный ток отсутствует (рис. 7).

Дальнейшее повышение потенциала приводит к новому росту тока величина которого определяется замедленным разрядом с электрохими-ческим (и, частично, каталитическим, см. рис. 5) удалением водорода далее наступает предельный ток разряда (рис. 5) или ток разряда

ектрохимической десорбции ($\theta = {}^1/_2$, $\vec{i}^*_р = \vec{i}^*_{эд}$, см. рис. 6, 7*). При $_{-Н} = 60$ *ккал* (рис. 7) вслед за адсорбционно-электрохимическим механизмом доминирующей становится замедленная электрохимическая десорбция атомов водорода, появляющихся в результате разряда ионов дорода (область V).

Для наиболее сильно адсорбирующих водород металлов механизм медленной электрохимической десорбции преобладает (рис. 9, 10). днако при малых поляризациях сила тока определяется скоростью зряда, а электрохимическая десорбция и обратная ей реакция идут практически равными скоростями, определяя степень заполнения верхности (рис. 8). Как видно из уравнений (8) — (10), в этих услоях $1 - \theta = 10^{2\eta'} / q$ и $\vec{i}_р = K_р 10^{3\eta'} / q$. Таким образом, мы имеем для медленного разряда на почти полностью заполненной поверхности бласть VI) константу b, равную 0,04 V и $\partial\eta / \partial$ pH = 0,02 V, хотя связь η ψ_1-потенциала носит нормальный для замедленного разряда характер **.

Интересно отметить, что в рамках нашего расчета нам не удалось наружить области, в которой механизм выделения водорода сводился бы замедленной каталитической рекомбинации. На слабо адсорбирующих дород металлах $\Delta H^{\neq}_{кат} = 0$ и $\vec{i}_{кат}$ может обеспечивать, при соответвующих θ, отвод громадных плотностей тока (свыше 10^{10} А/*см*^{2}), на таллах же с большой $E_{М-Н}$ большая энергия активации сводит на нет частие рекомбинации в токоотводе. Для промежуточной группы металв рекомбинационный ток имеет среднюю величину, однако здесь созются благоприятные условия для адсорбционных токов (область IV).

На рис. 11 нанесены вычисленные значения константы a уравнения Тайля. Характерно, что для различных вариантов как замедленного разда (II, III, VI), так и замедленной электрохимической десорбции (IV, уменьшение a с ростом $E_{М-Н}$, в конце концов, сменяется подъемом. Скость разряда возрастает при увеличении $E_{М-Н}$ благодаря снижению энерии активации, но при больших $E_{М-Н}$ снижается из-за резкого снижения оли свободной поверхности металла. Энергия активации электрохимиеской десорбции возрастает при увеличении энергии связи, однако для е слишком больших энергий связи (при θ порядка 10^{-1} и ниже), больее влияние на скорость процесса оказывает одновременный рост степеи заполнения поверхности водородом ***.

Приведенные выше расчеты носили ориентировочный характер ввиду риближенной оценки ряда входящих в уравнения (1)—(7) величин. Однако многие из этих приближений сильнее сказываются на абсолютных начениях плотностей токов, чем на их отношении. Более подробное рассмотрение показывает, что изменение в разумных пределах значений каждого из использованных в расчете тепловых эффектов в основном не меняет писанной выше качественной картины.

Мы проводили расчет скорости каталитической рекомбинации по уравению (7), справедливому при условии совершенно беспорядочного распределения адсорбированных атомов на поверхности металла. Это распреление устанавливается в результате поверхностной миграции атомов или реакции с раствором.

---

* Момент появления предельного тока определяется началом безактивационного разряда (рис. 6) или безактивационной электрохимической десорбции (рис. 7). Начало другого безактивационного процесса проявляется иногда в изменении характера зависимости $\theta - \eta'$ (рис. 8).

** Близкие к указанным значениям b и $\partial\eta / \partial$ pH наблюдались экспериментально на некоторых катодах [8, 9]. Наш расчет не учитывал зависимости $E_{М-Н}$ от степени заполнения. Однако можно думать, что при столь больших заполнениях ($1 - \theta \leqslant 10^{-6}$) этой зависимостью можно пренебречь. Мы здесь не рассматриваем возможных изменений b, связанных с изменением ψ_1-потенциала (см., например, [10]).

*** В ряде работ [6, 11 и другие] учитывались только эффекты, связанные с энергиями активации, и не рассматривалось влияние степени заполнения.

Ток рекомбинации, определяемый скоростью поверхностной миграци выражается следующим уравнением:

$$\vec{i}_{\text{кат}} = \xi \frac{kT}{h} \varkappa \cdot 6 \cdot 10^{15} g e^{-\lambda E_{\text{M—H}}/RT} \theta^2. \qquad (12)$$

На рис. 2 нанесены значения $\vec{K}'_{\text{кат}}$ — константы скорос рекомбинации, рассчитанной по уравнению (12) (принято $\lambda \approx$ [5]). При $E_{\text{M—H}} > 60$ *ккал*, $\vec{K}'_{\text{кат}} > \vec{K}_{\text{кат}}$, т. е. поверхностная ми грация происходит быстрее реакци рекомбинации, и уравнение (7) по ностью применимо (области *V*, *VI* частично *IV*). Оно применимо впол строго и при меньших значениях $E_{\text{M—H}}$ когда $\vec{i}_{\text{р}}$ и $\vec{i}_{\text{эд}}$ больше $\vec{i}_{\text{кат}}$ (области *II*). Расчет скорости рекомбинации п уравнению (12) приводит к сужени областей *III* и *IV*, но качественна картина не меняется. При этом следуе подчеркнуть, что уравнение (12) дае нижний предел скорости рекомбинаци поскольку разряд и электрохимическа десорбция приводят все же к некото рой эффективной миграции атомов н поверхности **.

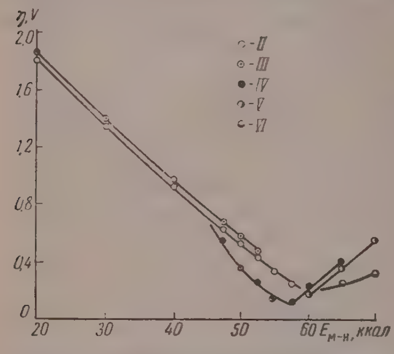


Рис. 11. Значения постоянной *a* для различных механизмов выделения водорода. Обозначения см. в тексте

Как отмечалось ранее, использован ная в данной работе модель так на зываемой простой адсорбции является приближенной и для ряда катодо очевидно, не оправдывается. Поэтому сопоставление результатов расч та с экспериментальными данными нам кажется целесообразным дать следующем сообщении, в котором будет принята более реальная моде адсорбированного слоя ***. Предполагается также более подробное обсу дение особенностей процессов разряда и электрохимической десорбци при не очень высоких катодных (или же анодных) потенциалах.

Выводы

В предположении простой адсорбции методом активированного ко плекса рассчитаны в функции потенциала стационарные значения степе заполнения поверхности и плотностей поляризующего тока и токов пр мых и обратных реакций разряда, электрохимической десорбции и кат литической рекомбинации. Результаты расчета, проведенного для мета лов с различной энергией адсорбции, указывают на вероятность осущес вления, в рамках принятой модели, следующих шести механизмов эле тролитического выделения водорода: замедленной безактивационной эле трохимической десорбции (*I*), замедленного разряда с электрохимически (*II*) или каталитическим (*III*) удалением атомов водорода с поверхнос

* Вывод уравнения (12) аналогичен данному А. Н. Фрумкиным, В. С. Багоцк и З. А. Иофа [5].

** Если рассчитанный по уравнению (12) $\vec{i}_{\text{кат}}$ (или $\overleftarrow{i}_{\text{кат}}$) оказывается меньш $\vec{i}_{\text{р}}$ и $\vec{i}_{\text{эд}}$, то тем самым не выполняется условие применимости этого уравнени $\vec{i}_{\text{кат}}$ в этом случае должен, очевидно, иметь значение, промежуточное между расс танными по (7) и (12) (область *III*, частично *IV*).

*** Сравнение расчета с экспериментом для металлов с высоким перенапряжени водорода было дано ранее [1].

галла, замедленной электрохимической десорбции атомов водорода, эдварительно адсорбированных из газовой фазы (адсорбционно-электромический механизм *IV*), замедленной электрохимической десорбции, эдующей за разрядом (*V*), и замедленного разряда при очень малой доле ободной поверхности, определяемой электрохимической десорбцией *I*). Для некоторых катодов вероятно наличие двух ветвей поляризационой кривой, параллельных друг другу (механизмы *IV* и *III*) или перекающихся (*I* и *II*, *VI* и *V*).

Зависимость перенапряжения от энергии связи М—Н имеет минимум, условленный одновременным влиянием $E_{\text{M—H}}$ как на энергии активации, к и на степень заполнения поверхности.

Вероятно существование предельных токов разряда (и электрохимиской десорбции), весьма больших по абсолютной величине (порядка ^{5} А/см^2 и выше).

Поступила
27.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

. Л. И. Кришталик, Ж. физ. химии, 31, 2403, 1957.
.. М. И. Темкин, Тр. Совещания по электрохимии 1950 г., М., 1953, стр. 181.
3. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 11, 167, 1938.
4. Н. И. Кобозев, Н. И. Некрасов, Z. Elektrochem., 36, 529, 1930; Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 26, 112, 438, 1952.
5. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа, В. С. Багоцкий, Ж. физ. химии, 25, 1117, 1951; 26, 1854, 1952.
6. H. Gerischer, Z. phys. Chem., N. F., 8, 137, 1956.
7. П. Д. Луковцев, Ж. физ. химии, 21, 589, 1947.
8. S. Schuldiner, J. Hoare, J. Electrochem. Soc., 102, 485, 1955; J. Phys. Chem., 61, 705, 1957.
9. H. Khalifa, I. M. Issa, J. Indian Chem. Soc., 34, 87, 1957.
10. J. O' M. Bockris, I. A. Ammar, A. K. M. S. Huq, J. Phys. Chem., 61, 879, 1957.
11. B. E. Conway, J. O' M. Bokris, Naturwissenschaften, 43, 446, 1956, J. Chem. Phys., 26, 532, 1957.

THE RATE OF THE ELEMENTARY STAGES AND THE MECHANISM OF THE CATHODIC EVOLUTION OF HYDROGEN

***L. Krishtalik** (Moscow)*

Summary

The steady state values for the degree of surface coverage, for the polarizing current and forward and reverse reaction current densities, for the discharge, for the electrochemical desorption and for the catalytic recombination have been calculated as a function of potential by the method of the activated complex, assuming simple adsorption. The results of the calculation carried out for metals of differing adsorption energies point out to the probability of the following six mechanisms of electrochemical evolution of hydrogen taking place within the framework of the assumed model: slow unactivated electrochemical desorption (I), slow discharge with electrochemical (II) or catalytic (III) removal of the hydrogen atoms from the metal surface, slow electrochemical desorption of hydrogen atoms previously adsorbed from the gaseous phase (electrochemical-adsorption mechanism IV), slow electrochemical desorption following discharge (V), and slow discharge with a very small fraction of free surface determined by electrochemical desorption (VI). For some cathodes the presence of two branches of the polarization curve, parallel to each other (mechanism IV and III) or intersecting (I and II, VI and V), is possible.

The dependence of the overvoltage on the energy of the M — H bond exhibits a minimum due to the simultaneous influence of $E_{\text{M—H}}$ both on the activation energy and on the degree of surface coverage.

The existence of limiting discharge (and electrochemical desorption) currents of very high absolute values (of the order of 10^5 A/cm^2 and higher) is probable.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А. Я. Кузнецов

Изучение характера изменений свойств при переходе вещества из сте ловидной фазы в твердую может дать ряд ценных сведений о соотношени структур этих фаз. Между тем число работ в данной области ничтожн мало на фоне огромного экспериментального материала, посвященно стеклообразному состоянию. При этом наибольший интерес представля свойства, наиболее резко меняющиеся при фазовых превращениях. Одни из таких свойств является электропроводность. Опыт показывает, ч в процессе кристаллизации стекла электропроводность может менять на несколько порядков [1—5]. Однако причины подобных изменений п ка окончательно не выяснены. Исследователи в большинстве случаев им ли дело с многокомпонентными стеклами, перевести которые полность в твердую фазу не удавалось, и таким образом измерялась фактичес электропроводность гетерогенной среды.

Очевидно, изменения электропроводности при кристаллизации в при ципе могут быть обусловлены двумя факторами: структурной перестро кой вещества при фазовом превращении и изменением монолитности степени диспергирования вещества, определяющими величину перехо ных сопротивлений на границе между зернами.

Для выяснения роли этих факторов были проведены измерения эле тропроводности стекол, отвечающих по составу соединениям $Na_2O \cdot SiO$ $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $PbO \cdot SiO_2$, и продуктов полной кристаллизации их. П скольку первый фактор оставался в основном неизменным, была сдела попытка изменить характер кристаллизации и величину кристалл Для этих целей стекла подвергались политермической кристаллиза с одновременными кристаллооптическими определениями твердых ф В результате длительной экспозиции при каждой данной температу была достигнута полная кристаллизация каждого состава. В каждом сл чае наблюдалось выделение лишь одной твердой фазы — соответствую го силиката (табл. 1). Политермическая кристаллизация позволила п этом заметно менять размеры выделяющихся из стекла кристаллов, а с довательно, и величину переходных сопротивлений на границе меж кристаллами.

Процесс кристаллизации стекла сопровождается значительным пон жением электропроводности: при температурах порядка 100° у натриев стекол на 2—3 порядка, у свинцовых — на 3—5 порядков (рисуно Замечательно при этом, что характер кристаллизации мало сказывает на величине электропроводности; несмотря на значительные расхожден в размерах кристаллов, выделяющихся при различных температур величина электропроводности для каждого состава в первом приближ нии остается постоянной. Следовательно, основное изменение электроп водности обусловлено переходом стекла в твердую фазу. Поскольку кр сталлизация сопровождается выделением тепла, очевидно, при перех в твердую фазу повышается прочность химических связей и соответств но энергия диссоциации катиона. В этом случае следует ожидать некото го соответствия между энергией диссоциации и теплотой кристаллиза

Таблица 1

Состав стекла	Температура кристаллизации V, °C	Твердая фаза	Линейные размеры * преобладающего числа кристаллов, *мм*
$Na_2O \cdot SiO_2$	1050	$Na_2O \cdot SiO_2$	0,8 —1
$Na_2O \cdot SiO_2$	1000	$Na_2O \cdot SiO_2$	0,2 —0,1
$Na_2O \cdot SiO_2$	940	$Na_2O \cdot SiO_2$	0,07—0,04
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	850	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	0,5 —0,2
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	800	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	0,1 —0,08
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	760	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	0,01—0,005
$PbO \cdot SiO_2$	740	$PbO \cdot SiO_2$	0,6 —1
$PbO \cdot SiO_2$	690	$PbO \cdot SiO_2$	0,07—0,1
$PbO \cdot SiO_2$	640	$PbO \cdot SiO_2$	0,01—0,005

* Измерения проводились на частично закристаллизованных образцах.

эспользовавшись данными К. С. Евстропьева и М. М. Скорнякова о теп-тах кристаллизации силикатов натрия и свинца [6] и определив энер-ю диссоциации катионов в стекловидной и кристаллической фазах, на-дим, что прирост энергии диссоциа-ии $\Delta E = E_{крист} - E_{стекл}$ и теплота ристаллизации меняются симбатно абл. 2).

Слабое влияние характера кристал-изации на величину электропроводно-и, по-видимому, обусловлено сравни-льно большим размером кристаллов. оэтому поверхность раздела между ими невелика, и переходные сопротив-ения на границе между кристаллами играют существенной роли. Как из-естно, влияние их становится значи-ельным, когда размеры зерен не пре-ышают микрона. Однако получить та-ого рода поликристаллические образо-ания из стекла весьма трудно, так как бразование кристаллов подобных раз-еров наблюдается лишь при низких эмпературах, где достигнуть полной ристаллизации практически невозмож-о.

Таким образом, уменьшение элек-ропроводности при полной кристалли-ации стекла обусловлено упрочнением труктурных связей и повышением нергии диссоциации катиона. Рассмотренные простейшие стекла редставляют лишь лабораторный интерес; все промышленные сорта яв-яются многокомпонентными. В процессе кристаллизации их, как прави-о, выделяются лишь первые твердые фазы, последующие фазы или вовсе е выделяются или выпадают в небольших количествах. Поэтому решаю-цее влияние должна оказывать первая фаза. Для выяснения роли этой фа-ы был изучен эффект кристаллизации у стекол системы $Na_2O—SiO_2$. ряд стекол данной системы, расположенных в полях различных соеди-ений, подвергался кристаллизации в зоне температур, где выделялась ишь первая фаза. Таким образом производилась частичная кристаллиза-ция, и образец представлял собой гетерогенную среду.

Опыты показали, что при выделении кристаллов мета- или дисиликата роисходит значительное уменьшение проводимости, наоборот, выпадение

Таблица 2

Стекло	Теплота кристаллизации, ккал/г-атм	Энергия активации, ккал/г-ион		$E_{стекл}$ — $E_{крист}$
		стекло	кристалл	
$Na_2O \cdot SiO_2$	3	10	12	2
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	4,5	16	19	3
$PbO \cdot SiO_2$	6	25	30	5

Таблица 3

№ стекла	SiO_2, мол.%	Режим кристаллизации		Первая фаза	$\varkappa$, Ω^{-1} *см*$^{-1}$ при 100°		$\varkappa_{крист}$ — $\varkappa_{стекл}$
		t, °C	часы		до кристаллизации	после кристаллизации	
1	53	900	24	$Na_2O \cdot SiO_2$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-2}$
2	67,1	830	24	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-2}$
3	68,2	840	24	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-2}$
4	70,3	830	30	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	10^{-1}
5	77,2	850	26	SiO_2	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	20
6	80,8	900	30	SiO_2	$5 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$	12
7	84,6	960	32	SiO_2	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	25

кристаллов кремнезема сопровождается увеличением проводимос (табл. 3).

Очевидно, электропроводность частично кристаллизованного образ $\varkappa = \varkappa_{стекл} + \varkappa_{крист}$. Нетрудно убедиться, что, несмотря на уход из стек видной фазы металлических ионов, всегда остается справедливым нер венство $\varkappa_{стекл} \gg \varkappa_{крист}$. В самом деле, исследованные стекла расположе в полях трех соединений. В поле метасиликата кристаллическая фа имеет при 100°, $\varkappa = 7 10^{-8}$ Ω^{-1} *см*$^{-1}$ (рисунок). Состав стекловидной фа по мере кристаллизации смещается в сторону дисиликата и в пред достигает состава эвтектической точки (61 мол. % SiO_2), с наименьшей личиной электропроводности $\varkappa = 10^{-6}$ Ω^{-1} *см*$^{-1}$ [7]. Отсюда $\varkappa_{стекл} : \varkappa_{крист} =$ Фактически это отношение должно быть более высоким вследствие на чия переходных сопротивлений на границе стекло — кристалл. В по дисиликата $\varkappa_{крист} = 10^{-10}$ Ω^{-1} *см*$^{-1}$, а минимальная электропроводно стекла, отвечающего эвтектике (72 мол. % SiO_2) $\varkappa = 10^{-7}$ Ω^{-1} *см*$^{-1}$, отск $\varkappa_{стекл} : \varkappa_{крист} = 1000$. В поле кремнезема имеем $\varkappa_{крист} \approx 10^{-13}$ Ω^{-1} *см* электропроводность стекла колеблется в пределах 10^{-7} — 10^{-9} Ω^{-1} *см* соответственно $\varkappa_{стекл} : \varkappa_{крист} \approx 10^4$.

Таким образом, в частично закристаллизованном веществе пере электричества практически осуществляется стекловидной фазой. При делении кристаллов силикатов натрия молярная концентрация катио Na в стекле и электропроводность уменьшаются. Переход в твер фазу кремнезема приводит к повышению полярной концентрации кат нов металла и электропроводности. Правда, в последнем случае одно менно имеет место и снижение проводимости вследствие уменьшения об ма стекловидной фазы, однако концентрационный фактор является минирующим, так как электропроводность экспоненциально меняе с концентрацией.

Рассмотренные закономерности наблюдаются и для системы Pb SiO_2, где для всех кристаллизуемых стекол $\varkappa_{стекл} : \varkappa_{крист} > 100$. По-ви мому, эти закономерности справедливы и для стекол других систем.

Выводы

1. Переход стекла в твердую фазу сопровождается значительным уменьшением электропроводности, что обусловлено упрочнением химических ззей и повышением энергии диссоциации катиона. Следовательно, при исталлизации стекла происходит обычный переход жидкой фазы в тверю.

2. Перенос электричества в частично закристаллизованном веществе уществляется стекловидной фазой; характер изменения электропроводсти в процессе кристаллизации обусловлен химическим составом выдеющихся твердых фаз.

ЛИТЕРАТУРА

Schönborn, Z. Phys., 22, 305, 1924.
Schwarz, Z. anorgan. Chem., 33, 199, 1932.
Sowa, J. Soc. Chem. Ing. Japan, 41, 1938.
А. М. Вендорович, В. И. Черных, ЖПФ, 18, вып. 3, 1948.
Е. А. Антонова, Канд. диссерт. ЛТИ, Ленинград, 1954.
К. С. Евстропьв, М. М. Скрняков, Монограф. физ.-хим. свойства системы окиси натрия — окись свинца — кремнезем, Ивд-во АН СССР, 1949, стр. 182.
Seddon. J. Soc. Glass Technol., 16, 450, 1932.

CHANGE IN ELECTROCONDUCTIVITY OF GLASSES ON CRYSTALLIZATION

A. Ya. Kuznetsov (Leningrad)

Summary

The transition of glass to the solid phase is accompanied by considerable loss in electconductivity owing to the strengthening of the chemical bonds and increase in dissoation energy of the cation. Hence on crystallization glass passes through the ordinary ansition from the liquid to the solid phase.

The transfer of electricity in the partially crystallized substance is accomplished by e vitreous phase. The nature of the change in electroconductivity in the process of crysllization is determined by the chemical composition of the solid phases separating out.

From a knowledge of the electroconductivity during phase transition one may deterine the nature of the crystalline phases.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

А. С. Лашко

Среди рентгенографических методов исследования структуры жидкостей в последнее время наиболее широкое распространение получил метод интегрального анализа кривых интенсивности рассеянных рентгеновских лучей. При помощи этого метода оказалось возможным получить для простых жидкостей радиальные функции атомного распределения, вычислить координационные числа и радиусы координационных сфер. Расшифровка рентгенограмм сложных жидкостей, состоящих из атомов разного сорта, является более трудной задачей из-за необходимости учета взаимодействия атомов, обладающих различной рассеивающей способностью. Тем не менее и в последнем случае, особенно в бинарных системах, часто оказывается возможным получить количественные характеристики структуры жидкости. Для бинарных систем, так же как и для простых одноатомных жидкостей, особое значение имеют радиальные функции распределения атомов. Знание функции атомного распределения и потенциальной функции позволяет вычислять термодинамические характеристики жидкости.

В большинстве опубликованных до настоящего времени работ по рентгенографическому исследованию структуры сложных жидкостей расчеты атомного распределения проводились по методу, изложенному в статье [1]. Этот метод, разработанный первоначально для стекол, был впервые применен С. Я. Красницким [2] при вычислении кривых атомного распределения в расплавленных солях KNO_3 и $NaNO_3$. Под названием интегрального анализа метод нашел вскоре широкое применение в рентгенографических исследованиях сложных жидкостей.

В соответствии с основной идеей этого метода для нахождения трансформации Фурье функции интенсивности рентгеновских лучей вводится так называемая средняя функция рассеяния на один электрон, по формуле:

$$fe = \frac{\Sigma f_m}{\Sigma z_m}, \qquad (1)$$

где f_m и Z_m — соответственно атомный фактор и число электронов в m-ом атоме. Затем полагают, что атомный фактор любого атома данной жидкости прямо пропорционален среднему атомному фактору на электрон. Благодаря этим предположениям оказывается возможным применить к сложным жидкостям схему расчета, подобную той, которая используется при расчете кривой интенсивности простой одноатомной жидкости. Нормировка экспериментальной кривой интенсивности осуществляется по кривой квадрата средней функции рассеяния на электрон. В результате расчета получаются атомно-электронные функции распределения, из которых затем путем подбора находят атомное распределение.

В работе [3] этот метод был несколько видоизменен с целью уточнения расчета атомных функций распределения. В расчетах данной работы вместо среднего атомного фактора на электрон была введена функция

$$F = \sqrt{n_1 f_1^2 + n_2 f_2^2 + \ldots + n_s f_s^2},$$

где n_i — доля атомов i -го сорта. Нормировка экспериментальной кривой интенсивности производилась по кривой

$$F^2 = n_1 f_1^2 + n_2 f_2^2 + \ldots + n_s^2 f_s^2.$$

кции распределения атомов входили в явном виде в интерференционное уравнение, ому не было необходимости в дополнительных расчетах в процессе анализа. Теоретское исследование интерференционного уравнения жидкости недавно было прово В. Н. Филиповичем [4], который получил более точные фомулы для анализа зых интенсивности.

Для системы, состоящей из атомов двух сортов, необходимо рассматать $\varrho_j(i)$ — радиальную функцию распределения атомов сорта j относьно находящегося в начале координат атома i-го сорта. Таким обом в данном случае возможны следующие распределения атомов, хатеризуемые функциями: $\varrho_1(1)$ — распределение атомов первого сорта осительно атомов первого сорта, $\varrho_2(1)$ — распределение атомов второсорта относительно атомов первого сорта, $\varrho_2(2)$ — распределение атов второго сорта относительно атомов второго сорта и $\varrho_1(2)$ — распреение атомов первого сорта относительно атомов второго сорта. Функи распределения $\varrho_1(2)$ и $\varrho_2(1)$ не являются независимыми. Для бинари системы интенсивность когерентного рассеяния рентгеновских лучей адиальные функции атомного распределения связаны между собой слеощим соотношением:

$$\frac{I-(n_1f_1^2+n_2f_2^2)}{n_1f_1^2+n_2f_2^2}=n_1k_1\int 4\pi r^2\left[k_1\rho_1(1)+k_2\rho_2(1)-k_1\rho_1^0-k_2\rho_2^0\right]\frac{\sin sr}{sr}\,dr+$$
$$+n_2k_2\int 4\pi r^2\left[k_2\rho_2(2)+k_1\rho_1(2)-k_2\rho_2^0-k_1\rho_1^0\right]\frac{\sin sr}{sr}\,dr, \qquad (2)$$

е I — интенсивность когерентного рассеяния; $n_i=N_i/V$; N_i — колиство атомов i-го сорта, V — объем рассеивающего образца; f_1 и f_2 — омные факторы атомов первого и второго сорта; ρ_1^0 и ρ_2^0 — средние отности атомов первого и второго сорта соответственно:

$$k_i^2=(f_i^2/n_1f_1^2+n_2f_2^2)_{\text{ср}};$$
$$s=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\vartheta,$$

— длина волны рентгеновского излучения, 2ϑ — угол рассеяния.

Производя преобразование Фурье в уравнении (2), получим

$$4\pi r^2\{n_1k_1[k_1\rho_1(1)+k_2\rho_2(1)]+n_2k_2[k_2\rho_2(2)+k_1\rho_1(2)]\}=$$
$$=4\pi r^2(n_1k_1+n_2k_2)^2\rho_0+\frac{2r}{\pi}\int\frac{I-(n_1f_1^2+n_2f_2^2)}{n_1f_1^2+n_2f_2^2}\,s\sin sr\,ds, \qquad (3)$$

е $\rho_0=\rho_1^0+\rho_2^0$ — средняя плотность атомов в образце.

На практике при применении формулы (3) возникают известные трудости, связанные с тем, что, во-первых, кривая интенсивности не может ыть определена экспериментально для $s=\infty$, и, во-вторых, необходимо ание кривой интенсивности при малых углах рассеяния. В ряде работ —6] было исследовано влияние на кривую атомного распределения ошик, связанных с экстраполяцией кривой интенсивности, и предложены етоды для уменьшения этих ошибок.

Формулы расчета радиальных функций распределения атомов могут ыть специализированы для каждого конкретного случая межатомного аимодействия, определяющего данную структуру жидкого сплава. апример, при рассеянии рентгеновых лучей бинарным раствором, в копром отсутствует правильное чередование атомов разного сорта, формула нтенсивности может быть переписана в следующем виде

$$I-(n_1f_1^2+n_2f_2^2)=(n_1f_1+n_2f_2)^2\int 4\pi r^2(\rho-\rho_0)\frac{\sin sr}{sr}\,dr$$

или

$$\frac{I-(n_1f_1^2+n_2f_2^2)}{(n_1f_1+n_2f_2)^2}=\int 4\pi r^2(\rho-\rho_0)\frac{\sin sr}{sr}\,dr,$$

где ϱ — искомая функция распределения атомов, определяющая общ число атомов в единице объема, ϱ_0 — средняя атомная плотность.

Для случая, когда в растворе атомы одного сорта образуют отдел ную группу так, что каждый атом данного сорта окружен атомами то же сорта, формула для радиальных функций приобретает следующ вид:

$$4\pi r^2\{n_1k_1^2\rho_1(1)+n_2k_2^2\rho_2(2)\}=4\pi r^2(n_1k_1+n_2k_2)^2\rho_0+$$
$$+\frac{2r}{\pi}\int\frac{I-(n_1f_1^2+n_2f_2^2)}{n_1f_1^2+n_2f_2^2}\,s\sin sr\,ds,$$

где $\varrho_1(1)$ и $\varrho_2(2)$ — искомые функции атомного распределения.

Полученные выше формулы были применены для исследования стат стики ближнего порядка жидких бинарных систем с различным характ ром взаимодействия между атомами.

Из исследованных жидких эвтектик представляют интерес систем олово — висмут и олово — цинк [7, 8]. Рентгенограммы этих сплавов фильтрованном излучении вбли точки кристаллизации были пол чены В. И. Даниловым и И. В. Ра ченко [9]. Из сопоставления кр вых почернения сплава и его ко понентов В. И. Данилов И. В. Радченко сделали вывод квазиэвтектическом строении жи ких сплавов. Количественные х рактеристики структуры мог быть получены из анализа мон хроматических кривых интенси ности рассеянных рентгеновски лучей.

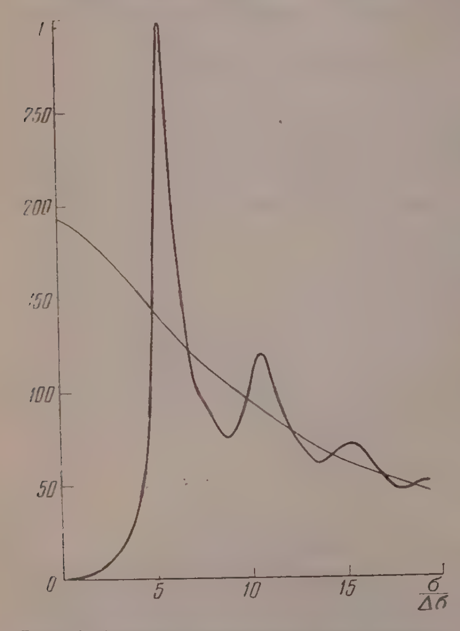


Рис. 1. Кривая интенсивности для жидкого сплава олово — висмут при 150° С

Экспериментальная часть

Рентгенограммы сплава ол во — висмут были получены в ме ном монохроматическом излучени от свободной поверхности обра ца, находящегося в вакуумной в сокотемпературной камере. На ри 1 представлена кривая инте сивности рассеяния для спла олово — висмут при 150°. Пол жение первого максимума инте сивности определяется значением величины

$$\sin\vartheta/\lambda=0{,}172 \text{ при } 150° \text{ и } \sin\vartheta/\lambda=0{,}162 \text{ при } 400°\,\text{C}.$$

Периоды идентичности d, рассчитанные по формуле Вульфа—Брег для сплава в жидком состоянии, равны d = 2,91 Å (150°) и d = 3,08 (400°); для чистого олова d = 2,83 Å (280°) и для чистого висмута d =3,01 Å (340°).

Из расчета кривых атомного распределения (рис. 2) по формулам (и (5) следует, что в жидком сплаве каждый атом окружен преимуществе

своими (одноименными) атомами. Таким образом ближний порядок, мысле положения ближайших атомов, в жидком сплаве такой же, как твердом. При 150° каждый атом олова окружен в среднем 10 атомами ва, в то время как каждый атом висмута имеет ближайшими соседями атомов висмута. С повышением температуры координационные числа ньшаются, и уже при 400° координационное число олова становится ным 9, а висмута 7.

Исследования сплава олово — цинк были проведены при 300 и 500°, едном монохроматическом излучении. Кривая интенсивности для 300° дставлена на рис. 3. При повышении температуры сплава от 300 до)° С наблюдается заметное увеличение ширины и уменьшение высоты ксимума на кривой интенсивности рассеянных рентгеновских лучей; ложение максимумов при этом практически не изменяется.

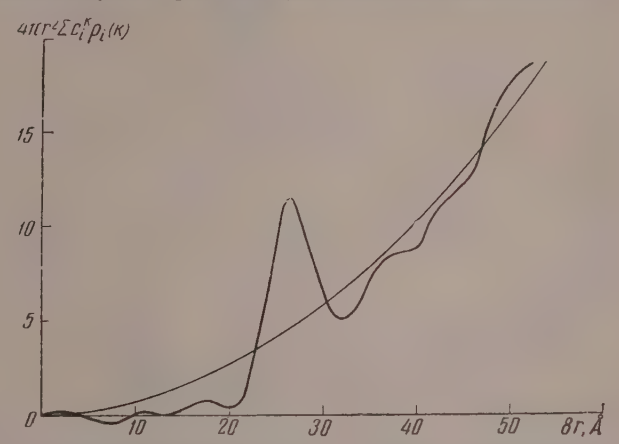


Рис. 2. Кривая радиального распределения атомов в жидком сплаве олово — висмут при 150° С

Кривая атомного распределения для 300° представлена на рис. 4. повышением температуры происходит размытие структуры.

Предположение об эвтектической структуре жидкого сплава находит- я в согласии с экспериментальными данными при следующих значениях оординационных чисел:

при 300° С для олова 9,5, для цинка 10; при 500° С для олова 7,0, для инка 8.

Как уже указывалось выше, для бинарных систем интерференционное равнение содержит две искомые функции распределения: атомного рас- ределения относительно атома олова $\varrho(1)$ и распределения относитель- о атома цинка $\varrho(2)$. В связи с этим, наряду с предположением об эвтекти- еской структуре жидкого сплава, было проверено предположение о ста- истическом (беспорядочном) распределении в чередовании атомов разно- о сорта.

В случае сплава олово — цинк предположение о статистическом рас- ределении также не противоречит экспериментальным данным, между ем как для эвтектического сплава олово — висмут предположение о ста- истическом распределении атомов не согласуется с опытными данными в этом случае получается координационное число 13). Неоднозначность результата для сплава олово — цинк связана с тем, что величина $1 - n_1 n_2 (k_1 - k_2)^2$ мало отличается от единицы. Координационное число для беспорядочного распределения определяется посредством формулы:

$$z = \frac{A}{1 - n_1 n_2 (k_1 - k_2)^2}\,.$$

где A — площадь первого максимума на кривой распределения. Координационные сферы для исследованных систем в жидкой фазе заполнены преимущественно одноименными атомами с одним из них, находящимся в центре сферы. Координационные числа несколько уменьшаются по сравнению с координационными числами чистых компонентов.

С повышением температуры сплавов увеличивается ширина максимумов на кривых атомного распределения, что, по-видимому, указывает на увеличение дисперсии в расположении атомов. Координационные числа при этом уменьшаются.

Из систем неэвтектического типа рассмотрим результаты исследования сплавов золото — олово и алюминий — серебро. Бинарная система золото — олово рентгенографически исследовалась Гендусом [10], который

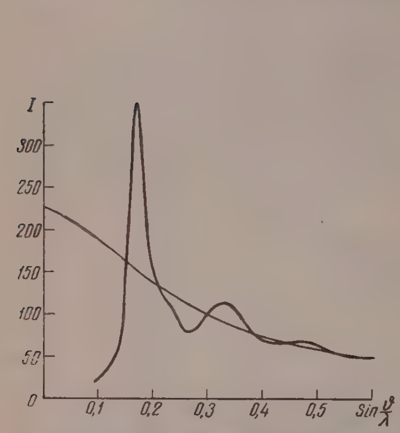


Рис. 3. Кривая интенсивности жидкого сплава олово — цинк при 300°С

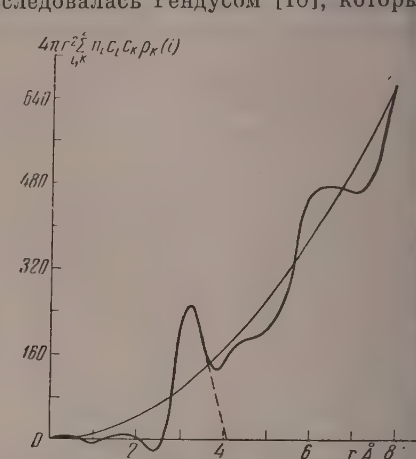


Рис. 4. Кривая радиального распределения атомов в жидком сплаве олово — цинк при 300° С

получил кривые интенсивности для трех составов сплава: 16,3; 29,4 и 50 ат.% олова. Качественные выводы о структуре жидкого сплава были сделаны из сопоставления периодов идентичности, вычисленных из положений максимумов интенсивности по формуле Вульфа-Брегга. Функции атомного распределения не определялись.

Полученное автором [10] значение d для сплава с 16,3 ат.% Sn такое же, как для чистого золота, а для сплава с 29,4 ат.% Sn (эвтектика) даже меньше, тогда как в обоих случаях, благодаря присутствию атомов олова, следовало бы ожидать больших значений периодов идентичности. В случае жидкого сплава Au—Sn $d = 2{,}62$ Å и находится между значениями для чистого золота и чистого олова. Предполагая статистическое распределение атомов, можно вычислить среднее значение d, пользуясь правилом Вегарда:

$$d = 0{,}5 \cdot 2{,}38 + 0{,}5 \cdot 2{,}83 = 2{,}61 \text{ Å},$$

что хорошо согласуется с наблюденным значением $d = 2{,}62$ Å.

Второе значение d двойного максимума (рис. 5) с $d = 2{,}25$ Å оказывается меньшим, чем для чистого золота и хорошо согласуется с $d = 2{,}20$ Å для плоскости (012) сплава Au—Sn, обладающего никель-арсенидной кристаллической структурой. Наличие двойного первого максимума Гендус [10] объясняет существованием в сплаве двух типов атомных распределений. Одна часть атомов золота и олова распределена статистически, а вторая часть имеет упорядоченное распределение атомов, близ-

к тому, которое существует в кристаллическом сплаве Au —Sn. С по-
пением температуры сплава до 540° С интенсивность пика с $d = 2{,}25$ Å
ньшается, уменьшается также и ширина всего максимума. При доста-
но высокой температуре распределение атомов должно отвечать стати-
ческому распределению в чередовании атомов разного сорта.

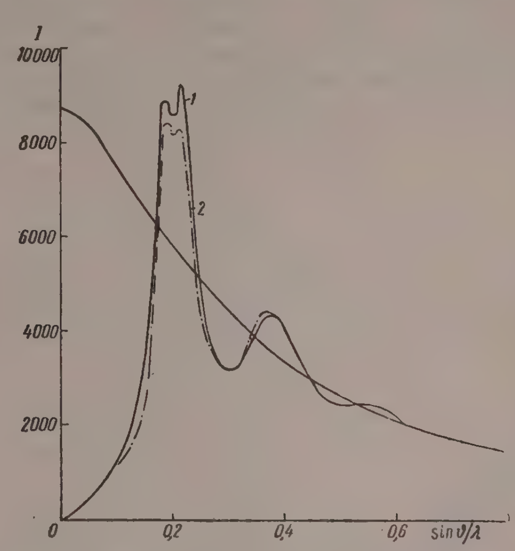


Рис. 5. Кривая интенсивности жидкого сплава золото — олово: *1* — 440°; *2* — 540° С

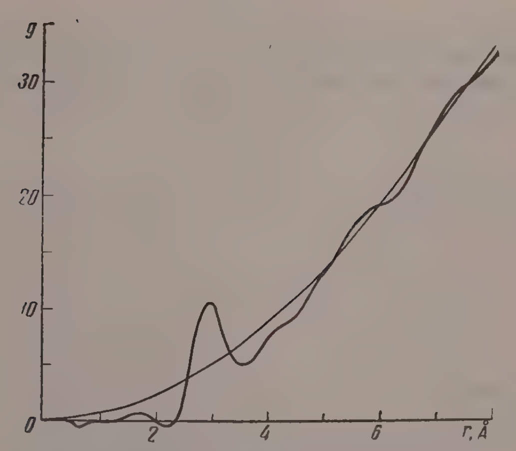


Рис. 6. Кривая радиального распределения атомов в жидком сплаве золото — олово (50 ат.%)

В случае сплава эвтектического состава значение *d* меньше, чем для
істого золота, и больше, чем для соединения Au—Sn. В твердом состоя-
ии эвтектика состоит из смеси β-кристаллов гексагональной плотноупа-
ованной структуры и кристаллов соединения Au—Sn.

Предположение о статистическом распределении атомов в жидком со-
оянии Гендус отвергает на том основании, что в этом случае должна бы-

ла бы наблюдаться интерференция с $d = 2,51$ Å, тогда как в действитель ности наблюдается $d = 2,30$ Å. Объяснение этого факта можно найти предположив, что в жидком эвтектическом сплаве существуют област с двумя типами ближнего упорядочения, а именно: распределение, отве чающее соединению Au—Sn, и распределение, сходное со структурой спла ва, содержащего 16,3 ат.% Sn. В таком случае следовало бы ожидать, чт d будет меньше, чем для чистого золота, и больше, чем для соединения Au—Sn. Отметим, что из-за отсутствия достаточно достоверных данных на диа грамме состояния в этой области концентраций создаются известные труд ности при выявлении особенностей структуры при помощи рентгеновски лучей.

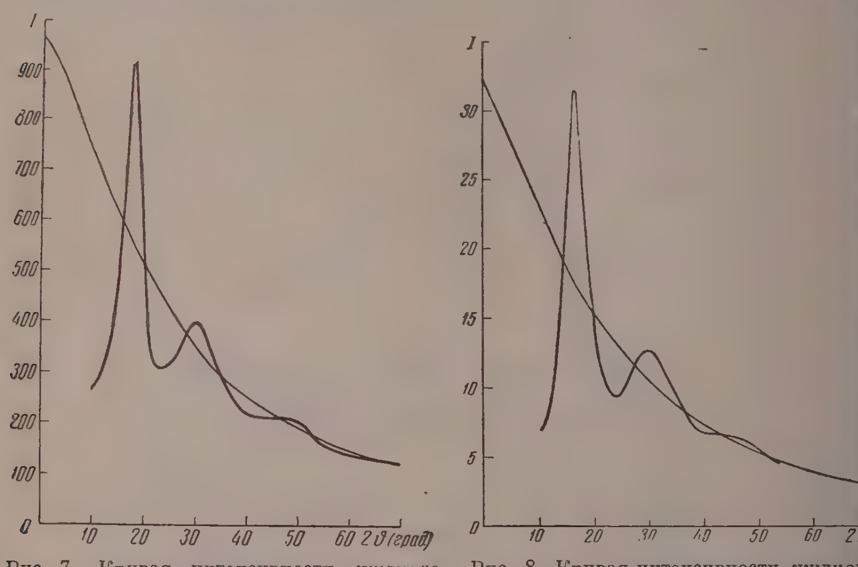


Рис. 7. Кривая интенсивности жидкого сплава алюминий — серебро эвтектического состава

Рис. 8. Кривая интенсивности жидког сплава алюминий — серебро с 7 ат.% серебра

Из кривых интенсивности, полученных Гендусом для сплава, отвечаю щего химическому соединению Au—Sn (рис. 9), нами была рассчитана п методу, изложенному выше, кривая атомного распределения (рис. 6) Сопоставление положения первого максимума кривой распределения его площади с координационными числами и радиусами первых двух коор динационных сфер кристаллического сплава Au—Sn указывает на сход ство атомного распределения сплава в жидком и твердом состоянии.

Первый пик на кривой радиального распределения лежит в той област расстояний ($r = 2,88$ Å), где в кристаллическом Au—Sn проходят пер вая ($r = 2,70$ Å) и вторая ($r = 2,84$ Å) координационные сферы. Таки образом положение первого максимума кривой распределения отвечае положению первых двух координационных сфер кристаллического Au—Sn. Если бы координационное число жидкого сплава было равно сумме ко ординационных чисел первых двух координаций твердого сплава Au—Sn, то площадь под максимумом на кривой распределения была бы равна 6,8 На самом деле площадь под первым максимумом на экспериментально кривой радиального распределения равна 8,1. При статистическом распре делении атомов она была бы равна 9,3, а при эвтектическом распределе нии 10,7. Таким образом данные интегрального анализа указывают н сходство статистики ближнего порядка жидкого и кристаллического спла вов. Тот факт, что площадь под максимумом превышает значение площа

ожидаемое для случая ближнего порядка кристаллического сплава, ...жет быть объяснен существованием в жидком сплаве наряду с распре...ением, отвечающим твердому состоянию, также статистического рас...деления.

С повышением температуры распределение, отвечающее ближнему по...дку в твердом состоянии, нарушается ...тановится все более беспорядочным.

Совместно с А. В. Романовой нами ...оведено рентгенографическое иссле...вание жидкой бинарной системы алю...ний — серебро в широком интервале ...центраций. Методом интегрального ...лиза были рассчитаны кривые радиального распределения. Не останавливаясь подробно на результатах исследования, отметим лишь некоторые ...воды, которые можно сделать из рассмотрения кривых радиального распределения для различных концентраций ...лава.

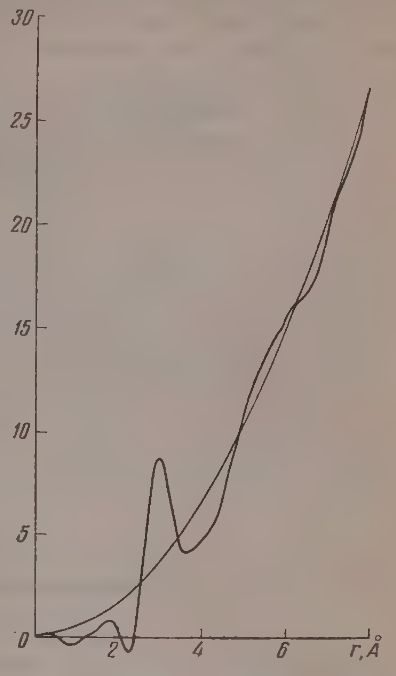


Рис. 9. Кривая радиального распределения атомов в жидком сплаве алюминий — серебро с 7 ат.% серебра

В сплаве, концентрация которого ...вечает твердому раствору, не происходит равномерного перемешивания ...омов. Для сплава с концентрацией ...,7 ат.% серебра в жидком состоянии ...жно предположить существование ...ух типов упаковок: с распределени..., отвечающим статистике ближнего ...рядка в γ-фазе, и с распределением, ...одным с распределением атомов в ...идком алюминии. На рис. 7 и 8 при...дены кривые интенсивности для спла...а алюминий — серебро эвтектического ...става и 7 ат.% серебра, соответственно. Кривая радиального распреде...ения для сплава с 7 ат.% Ag представлена на рис. 9. Анализ кривой ...аспределения сплава с 7% ат.% серебра показывает, что атомное рас...ределение характеризуется наличием атомов серебра, количество которо...о отлично от среднестатистического в первой координационной сфере ...люминия.

Выводы

1. Получены формулы для расчета по рентгенографическим данным ...ункций атомного распределения бинарных жидких систем.

2. Методом интегрального анализа кривых интенсивности определены ...ункции атомного распределения жидких сплавов: олово — висмут, оло...во — цинк, алюминий — серебро и золото — олово.

3. Анализ кривых атомного распределения жидких сплавов эвтекти...еского состава указывает на существование небольших областей, у ко...орых статистика ближнего порядка такая же, как и у чистых компонен...тов. Эта «квазиэвтектическая» структура существует не только вблизи ...очки кристаллизации, но и выше ее.

4. Анализ кривой распределения атомов жидкого сплава золото — ...лово (50 ат% Au), рассчитанной из рентгенографических данных работы [10], показывает, что при температуре, близкой к точке кристаллизации, ...татистика ближнего порядка отвечает распределению атомов в твердом ...остоянии. Однако, наряду с этим распределением, которое является до-

минирующим, в жидком сплаве обнаруживаются области со статистиче-ским распределением атомов A и B.

5. В сплаве алюминий — серебро (13,7 ат.% Ag) в жидком состоянии можно предположить существование двух типов упаковок: а) распределение, отвечающее статистике ближнего порядка в γ-фазе, и б) распределение, сходное с распределением атомов в жидком алюминии.

Академия наук УССР
Институт металлофизики

Поступила
4.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, J. Amer. Ceram. Soc. 19, 202, 1936.
2. С. Н. Красницкий, Докл. АН СССР, 101, 661, 1955.
3. А. С. Лашко, Сб. «Вопросы физики металлов и металловедения», Изд-во АН УССР, Киев, № 6, 66, 1955.
4. В. Н. Филипович, Ж. техн. физ., 25, 1604, 1955.
5. А. С. Лашко, Сб. «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии», Изд-во КГУ, Киев, 39, 1954.
6. J. Waser, V. Schomaker, Rev. Mod. Phys., 25, 671, 1953.
7. А. С. Лашко, Докл. АН УССР, № 1, 30, 1957.
8. А. С. Лашко, Сб. «Вопросы физики металлов и металловедения, Изд-во АН УССР, Киев, № 8, 1957.
9. В. И. Данилов, И. В. Радченко, Ж. эксперим. теор. физ., 7, 1158, 1937.
10. H. Hendus, Z. Naturforsch., a, 2, 505, 1947.

X-RAY ANALYSIS OF SOME LIQUID METALLIC SYSTEMS

A. S. Lashko (Kiev)

Summary

Formulas have been derived for calculating the atomic distribution functions of binary liquid systems from x-ray data. Employing the method of integral analysis of the intensity curves the atomic distribution functions have been determined for the liquid alloys: tin — bismuth, tin — zinc, aluminum — silver and gold — tin.

Analysis of the atomic distribution curves for liquid alloys of eutectic composition shows the existence of small areas where the near order statistics are the same as for the pure components. This «quasi-eutectic» structure is present not only near the crystallization point but also above it.

Analysis of the atomic distribution curves for the liquid gold — tin alloy (50%) calculated from the x-ray data of the paper (10) shows that at temperatures near the crystallization point the near order statistics correspond to distribution of atoms in the solid state. However, besides this distribution which is predominant, regions are revealed in the liquid alloy with the A and B statistical distribution.

In the aluminum—silver alloy (13.7% at. Ag) two types of packing may be assumed to exist in the liquid state, namely, 1) distribution corresponding to near order statistics in the γ-phase and 2) distribution similar to atomic distribution in liquid aluminum.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 8

ОБ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

III. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

А. М. Сухотин и З. Н. Тимофеева

Почти все достаточно точные исследования э.д.с. гальванических пей, включающих неводные растворы, проведены с растворителями, еющими высокую диэлектрическую проницаемость. Изучались глав м образом растворы в спиртах. Гальванические элементы, содержащие створы солей в средах с низкими диэлектрическими постоянными, вооб е не изучались.

Харнед, Уокер и Кальмон [1] измерили э.д.с. цепи $(Pt)H_2|\underset{\text{раствор}}{HCl}|AgCl—Ag$ и концентрациях HCl от 0,001 до 0,01 *моль/кг* в смеси 82% диоксана 18% воды, имеющей диэлектрическую постоянную 9,53. Полученные нные авторы попытались использовать для расчета коэффициентов ак вности HCl. Результаты этой работы, о которых ниже будет сказано дробнее, показали, что в настоящее время не имеется удовлетворитель х путей расчета ионных коэффициентов активности из потенциометри ских данных для ассоциированных электролитов.

В предыдущей работе [2] было показано, что можно подобрать такие мешанные растворители, в которых щелочногалоидные соли обладают начительной растворимостью при весьма низкой диэлектрической про цаемости среды. Свойства таких растворов можно изучать потенциомет ическим методом, применение которого невозможно в случае систем с за ещенными аммониевыми солями.

В настоящей работе была изучена э.д.с. цепи без переноса

$$Na(Hg)|\underset{\text{раствор}}{Na\,J}|Ag\,J — Ag,$$

одержавшей растворы йодистого натрия в смеси 9,6 вес.% C_2H_5OH и 0,4 вес.% CCl_4. Электропроводность этих растворов, а также диэлектри еская проницаемость, вязкость и плотность растворителя были изучены анее [2]; диэлектрическая проницаемость равна 3,4, вязкость — 0,89 сан ипуаза, плотность — 1,4419 *г/см*^{3}.

Измерения производились при помощи потенциометра, перед входом которого ключался ламповый усилитель типа ЛУ-2, обладавший чувствительностью 10^{-11} А. очность определения э. д. с. была ± 2 mV. Йодо-серебряный электрод готовился тер ическим способом [3]. Стандартный потенциал его в водном растворе HJ при 25° оказал я равным — 0,152 V (по литературным данным он равен — 0,151 V [4]). Амальгама одержала 0,15% натрия. Приготовление ее, а также выполнение опытов производилось о методике, описанной Б. П. Никольским, М. С. Захарьевским, В. И. Иовшицем и . М. Шульцом [5]. Измерительная ячейка находилась в воздушном термостате при емпературе 25,0°. Кислород из растворов вытеснялся пропусканием сухого азота, редварительно насыщенного парами растворителя.

Измеренные значения э.д.с. приведены в табл. 1.

Электродвижущая сила E изучаемого элемента равна

$$E = E^0 - 2\frac{2,3RT}{F}\lg \alpha c f_{\pm}, \quad (1)$$

Таблица 1

Электродвижущая сила элемента Na (Hg) | NaJ раствор | AgJ — Ag, содержащего растворы NaJ в смеси 9,6 вес.% C_2H_5OH и 90,4 вес.% CCl_4 при 25° С

$c_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л	э. д. с., V	$c_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л	э. д. с., V	$c_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л	э. д. с., V
84,8	1,490	24,3	1,524	6,46	1,557
60,4	1,502	20,4	1,530	4,89	1,564
44,0	1,506	12,1	1,537	2,69	1,568
29,0	1,520			1,92	1,582

где E^0 — разность стандартных потенциалов электродов, α — степень диссоциации, $f_\pm$ — средний ионный коэффициент активности.

Для расчета значений $f_\pm$ необходимо определить величины α и E^0.

Способы оценки E^0 для полностью диссоциированных электролитов в водных растворах хорошо известны [6, 7]. Все они основаны на допущении применимости известных вариантов теории Дебая-Хюккеля для вычисления коэффициентов активности. Использование этих методов для растворов с невысокой диэлектрической проницаемостью встречает большие трудности, связанные с неполной диссоциацией электролита и с неприменимостью приближенных уравнений теории Дебая-Хюккеля.

Харнед с сотрудниками [7] изучили э.д.с. элемента $(Pt)H_2|HCl|AgCl—Ag$ при различных концентрациях HCl в водно-диоксановых смесях, содержавших 20, 45 и 75% диоксана (диэлектрические проницаемости соответственно были равны 60,79; 38,48; и 17,09). Разность стандартных потенциалов E^0_m авторы определяли, рассчитывая коэффициент активности по уравнению Гронвела, Ла Мера и Сендведа и подбирая значения «среднего ионного диаметра» таким образом, чтобы получить постоянное значение E^0_m по уравнению

$$E^0_m = E + 2\,\frac{RT}{F}\ln m + 2\,\frac{RT}{F}\ln f_\pm .$$

Для растворов HCl в смеси, содержащей 82% диоксана *, таким путем определить величину E^0 не удалось, так как входящие в уравнение Гронвела, Ла Мара и Сэндведа ряды в этом случае расходятся [1].

Последнее обстоятельство показывает, что даже наиболее совершенное из приближенных решений уравнения Дебая-Хюккеля в данном случае не применимо. Тем более представляется неоправданным предпринятый авторами расчет коэффициентов активности по уравнению второго приближения теории Дебая-Хюккеля, в которое авторы к тому же подставляли «средний ионный диаметр», вычисленный из значения константы диссоциации по известной формуле Бьеррума. Найденная таким образом Харнедом, Уокером и Кальмоном величина E^0 едва ли может быть признана правильной.

Рассмотрим другие возможные пути определения разности стандартных потенциалов элементов, содержащих растворы с малой диэлектрической проницаемостью.

Термодинамическая константа диссоциации ионных пар равна

$$K = \frac{\alpha^2 c f_\pm^2}{1-\alpha}. \qquad (2)$$

* Величина E^0 зависит от способа выражения концентрации. Значения E^0, соответствующие концентрации, выраженной в *моль/л*, и E^0_m, отвечающие концентрации в *моль*/1000 *г* растворителя, связаны соотношением $E^0_m = E^0 - 0{,}1183\ \lg d_0$, где d_0 — плотность растворителя.

Заменим в уравнении (1) произведение $\alpha f_{\pm}$ его выражением из урав-
ния (2)

$$E = \underbrace{E^0 - \frac{2,3RT}{F}\lg K}_{\text{const}} - \frac{2,3RT}{F}\lg c\,(1-\alpha). \qquad (3)$$

В случае, когда $\alpha \ll 1$ уравнение (3) упрощается

$$E = \underbrace{E^0 - \frac{2,3RT}{F}\lg K}_{\text{const}} - \frac{2,3RT}{F}\lg c. \qquad (4)$$

остроив график зависимости E от $\lg c$, можно найти отрезок на оси орди-
т, равный $E^0 = \frac{2,3RT}{F}\lg K$, и, зная K, определить E^0. Значение K
ожет быть найдено из данных по электропроводности очень разбавлен-
ых растворов [2].

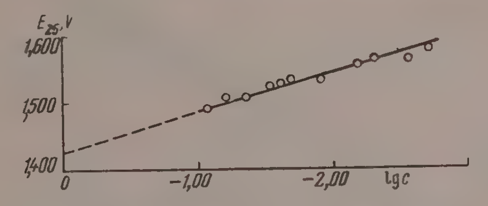


Рис. 1. Зависимость E от $\lg c$ для растворов NaJ в смеси 9,6% C_2H_5OH и 90,4% CCl_4

На рис. 1 изображена зависимость E от $\lg c$ для изученных растворов
aJ. Точки лежат на прямой, наклон которой очень близок к теоретиче-
кому (0,0598 вместо 0,0591). Отметим, что сравнение опытного и теоре-
ического наклона в подобных случаях может служить удобным методом
онтроля достоверности экспериментальных данных. Отрезок на оси ор-
инат равен 1,424, константа диссоциации $K = 2,3 \cdot 10^{-9}$ [2], и, следо-
ательно, $E^0 = 0,914$ V.

При помощи значений α [2] и найденной величины E^0 можно рассчитать
редние ионные коэффициенты активности по уравнению (1). Результаты
акого расчета представлены в табл. 2.

Таблица 2

тепень диссоциации α и средние ионные коэффициенты активности $f_{\pm}$ NaJ в смеси 9,6% C_2H_5OH и 90,6% CCl_4 при 25° C

$c \cdot 10^3$, *моль/л*	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ [2]	$f_{\pm}$	$c \cdot 10^3$, *моль/л*	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ [2]	$f_{\pm}$
29,0	$1,75 \cdot 10^{-3}$	0,143	6,44	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,547
24,3	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,191	4,89	$1,10 \cdot 10^{-3}$	0,592
20,4	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,232	2,69	$1,24 \cdot 10^{-3}$	(0,926)
12,1	$1,015 \cdot 10^{-3}$	0,442	1,92	$1,32 \cdot 10^{-3}$	0,89

Аналогичным путем можно подойти к вычислению значений E^0 и $f_{\pm}$
з упоминавшихся выше данных Харнеда, Уокера и Кальмона [1]. Отли-
ие заключается лишь в том, что ими изучены растворы в растворителе,
меющем сравнительно высокую диэлектрическую проницаемость.

Условие $\alpha \ll 1$ в этом случае не выполняется, и для экстраполяции сле-
ует пользоваться уравнением (3). Соответствующий график представлен

на рис. 2. Необходимые для экстраполяции значения α определялись как отношение электропроводностей $\alpha = \lambda/\lambda_0$. Данные по электропроводности были взяты из работы Оуэна и Уотерса [8].

Такой способ определения степени диссоциации пригоден только в первом приближении, так как в данном случае влияние степени диссоциации на электропроводность сравнимо с изменением λ за счет уменьшения подвижностей ионов.

Определив таким образом E^0 и коэффициенты активности по уравнению (1), можно приступить к выполнению второго приближения, вычисляя α по уравнению (2) и проводя весь расчет сначала. Прямые *2* и *3* на рис. 2 отвечают второму и третьему приближениям. Наклон прямой *3* близок к теоретическому (0,060 вместо 0,0591).

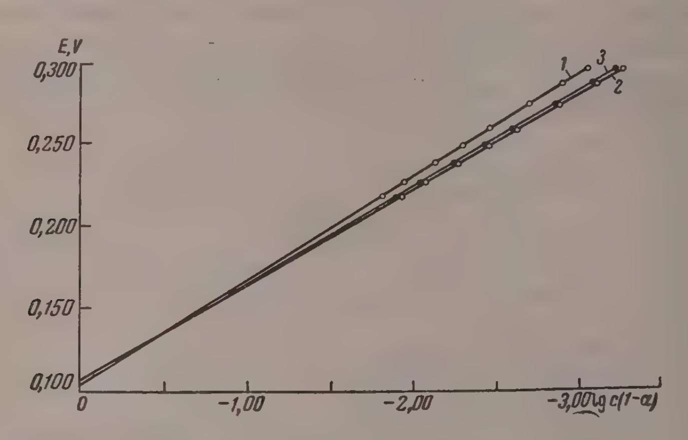


Рис. 2. Зависимость E от $\lg c\,(1-\alpha)$ для растворов HCl в смеси 18% воды и 82% диоксана [1]

Величина отрезка на оси ординат равна 0,156 V (2 и 3 приближение) и $E^0 = -0{,}062$ V. Значение константы диссоциации HCl в этом растворителе взято из работы Оуэна и Уотерса [8]. Хариедом, Уокером и Кальмоном получено значение $E_m^0 = -0{,}0413$ V.

Таким путем можно не только получить средние ионные коэффициенты активности, но и уточнить значения степени диссоциации электролита. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Таблица 3

Степень диссоциации α и средние ионные коэффициенты активности $f_\pm$ HCl в смеси 18% воды и 82% диоксана

$c\cdot10^3$, *моль/л*	α	$f_\pm$	$c\cdot10^3$, *моль/л*	α	$f_\pm$
20,7	0,601	0,379	5,17	0,465	0,263
15,5	0,578	0,352	3,10	0,438	0,239
10,34	0,535	0,325	2,07	0,385	0,232
7,24	0,498	0,281	1,55	0,377	0,207

Теоретический анализ концентрационной зависимости коэффициентов активности будет приведен позднее.

Выводы

1. Измерены при 25° э.д.с. элемента $Na(Hg) | \underset{раствор}{NaJ} | AgJ - Ag$, содержа-о растворы NaJ в смеси 9,6 вес.% C_2H_5OH и 90,4 вес.% CCl_4.
2. Предложен метод определения разности стандартных потенциалов ктродов, пригодный в случае неполностью диссоциированных электро-ов. Для сравнительно сильно диссоциированных электролитов наряду ычислением E^0 и ионных коэффициентов активности представляется можность уточнения значений степени диссоциации.
3. Рассчитаны средние ионные коэффициенты активности NaJ в изу-ных растворах и HCl в водно-диоксановой смеси, содержащей 18%) [1].

Поступила
9.I. 1958

ЛИТЕРАТУРА

H. S. Harned, F. Walker, C. Calmon, J. Amer. Chem. Soc., 61, 44, 1939.
А. М. Сухотин, З. Н. Тимофеева, Ж. физ. химии, 33, 1959.
J. Janz, H. Taniguchi, Chem. Rev., 53, 397, 1953.
В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.
Б. П. Никольский, М. С. Захарьевский, В. И. Иовшиц, М. М. Шульц, Сборник практических работ по физической химии, Изд-во ЛГУ, 1951.
С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952.
B. B. Owen, G. W. Waters, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2371, 1938.

ON IONIC ASSOCIATION IN SOLUTIONS. III. POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THE ACTIVITY COEFFICIENTS IN SOLUTIONS WITH LOW DIELECTRIC CONSTANTS

A. M. Sukhotin, Z. N. Timofeeva (Leningrad)

Summary

The emf of the cell $Na(Hg) | \underset{solution}{NaI} | AgI-Ag$ containing NaI dissolved in a mix-re of 9.6% by weight |⊥| C_2H_5OH and 90.4% by weight CCl_4, (D. C. 3.4) has been asured at 25°.

A method has been proposed for determining the standard potential differences of ctrodes, applicable to the case of partially dissociated electrolytes. For relatively ongly dissociated electrolytes more accurate values may be obtained for the degree of sociation, besides calculation of E^0 and the ionic activity coefficients.

The mean ionic activity coefficients of NaI in the above solutions and of HCl in wa- - dioxane mixtures containing 18% H_2O [1] have been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

ПОТЕНЦИАЛЫ ХЛОРНОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

И. Е. Флис, К. П. Мищенко и Н. В. Троицкая

А. А. Яковкин установил, что в кислом растворе гипохлорита имеет место равновесие *:

$$HClO_{р-р} + H^{+}_{р-р} + Cl^{-}_{р-р} \rightleftarrows Cl_{2р-р} + H_2O_{ж}.$$

Судя по константам гидролиза хлора [1, 2], можно придти к выводу, что при pH <3 это равновесие сильно сдвинуто вправо. Было показано [2], что потенциал платинового электрода, погруженного в такой раствор, определяется равновесием:

$$^{1}/_{2}\,Cl_{2г} + e \rightleftarrows Cl^{-}_{р-р},$$

т. е. электрод в данном случае ведет себя подобно хлорному.

Исследование равновесия (2) при различных температурах дает возможность получить для него основные термодинамические величины: изменения изобарного потенциала, энтальпии и энтропии системы (ΔZ, ΔH и ΔS). В свою очередь комбинирование равновесия (2) с другими, для которых известны термодинамические функции, позволяет дать термодинамическую характеристику многим другим процессам в гипохлоритных системах. Наконец, знание окислительной способности хлора при разных температурах важно для изучения технологии хлорирования и беления целлюлозы и тканей [4], ибо оно дает материал для их количественной характеристики.

В литературе описан ряд исследований, посвященных изучению свойств растворов хлора и, в частности, определению потенциалов хлорного электрода. Так, Акунов [5] измерил э. д. с. цепи: — Pt | H_2 (1 *атм*), 3*N* HCl в концентрированном KCl, Cl_2 (1 *атм*) | $Pt^{+}_{глад к}$ при 0 и 36° и получил значения нормальных окислительных потенциалов хлора, равные соответственно $\varphi^0_{0°} = 1{,}3712$ V и $\varphi^0_{36°} = 1{,}3422$ V. Нормальный потенциал для равновесия

$$Cl_{2г} + 2e \rightleftarrows 2Cl^{-}_{р-р}, \quad (3)$$

полученный в работе [6], равен 1,35V, а для случая равновесия

$$Cl_{2р-р} + 2e \rightleftarrows 2Cl^{-}_{р-р} \quad (4)$$

он равен 1,39V. Льюис и Руперт [7] измерили э. д. с. цепи: Hg | HgCl, HCl 0,1 *M*, $Cl_{2г}$ | Pt и нашли, что нормальный потенциал хлора при 25° равен 1,3594V. Рендал и Юнг [8] провели определение э. д. с. цепи Cl^-, Cl_2 | AgCl, Ag и вычислили нормальный потенциал системы $2Cl^{-}_{р-р} - Cl_{2г}$, который по их данным равен 1,3595V. Значение нормального потенциала хлора, равное 1,36V, получено и в результате теоретических расчетов [9]. Исходя из величины изобарного потенциала, принятого Бюро стандартов [10], В. М. Латимер [11] дает $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}3595$V.

Таким образом все вышеупомянутые авторы приводят близкие по величине значения нормального потенциала хлора. Однако при таких расчетах исследователи обычно пользовались значениями концентраций, а не активностей компонентов раствора хлора, и измерения э. д. с. проводились ими при одной или двух различных температурах.

Приступая к изучению потенциала равновесия (2) при различных температурах важно выбрать для этого систему, состояние которой близко к обратимому. Така

---

* Большая скорость гидролиза хлора подтверждена кинетическими данными Е. А. Шилова и С. Н. Солодушенкова [3].

…ема, как уже указывалось, образуется при погружении платинового электрода …створ, содержащий хлор. В пользу этого говорят результаты ряда исследований. Так, например, Мюллер [12], работавший с цепью, $Pt|H_{2г}$, $HCl_{р-р}$ $Pt|Cl_2$, нашел, …э. д. с. ее была постоянной при данных условиях и воспроизводимой. Риус и Ар… [13] показали, что поведение платинового электрода в водном растворе хлора …ее всего отражает равновесие (3). Обратимость э. д. с. на электроде типа платино…циевого в кислых растворах хлора подтверждают в своих монографиях как Льюис …ндалл [14], так и Латимер [11].

Б. П. Никольский и И. Е. Флис [2] показали, что в кислых растворах гипохлори… …латиновый электрод начинает вести себя, как хлорный. Его потенциал в этих рас…ах устанавливается быстро, он воспроизводим и хорошо подчиняется основному …одинамическому уравнению, вытекающему из равновесия (3). Те же выводы следу…з работ Хисея и Куна [15], а также Гойе [16]. Позднее К. П. Мищенко и И. Е. Флис … нашли, что перенапряжение на платиновом электроде в кислых растворах …хлорита незначительно; это позволяет считать такого рода электрод фактически …тимым по отношению к хлору.

Основываясь на вышеизложенных данных, мы провели изучение …енциала платинового электрода в кислых растворах гипохлорита, …ержащих в растворенном состоянии значительные количества хлора, …я в виду, что полученные при этом величины практически обусловле… равновесием (2) на электроде.

Потенциометрические опыты выполнены нами при 10, 25, 35 и 50° C, …е. в том интервале температур, в котором изучаемые системы наиболее …то применяются на практике.

Экспериментальная часть

Все измерения значений потенциала и pH исследуемых растворов проводились …мпенсационным методом при помощи потенциометра Рапса, в схему которого была …ючена электрометрическая лампа типа 1Э01. Вторым полуэлементом служил на…щенный каломельный электрод. Нужный температурный режим поддерживался …ермостатах, куда помещались: бюретка, рабочий сосуд с пришлифованной крышкой …крепленными в ней стеклянным и платиновым электродами и каломельный электрод. …ходный раствор гипохлорита натрия приготовлялся насыщением раствора едкого …тра хлором, полученным взаимодействием бихромата калия с концентрированной …яной кислотой. Перед началом опыта раствор гипохлорита анализировался на со…ржание в нем ионов: ClO^-, Cl^-, ClO_3^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, OH^- [18]. Остальные необхо…мые для анализов растворы были приготовлены из фиксаналов; кроме того, концент…ция их проверялась дополнительно. Дистиллированная вода, применяемая для при…товления растворов, перегонялась дважды с добавкой перманганата калия.

Была выполнена серия потенциометрических титрований со стеклянным и плати…вым электродами 0,02—0,04 *N* раствора NaClO 0,1 *N* серной кислотой, в процессе …торых измерялись значения pH и окислительного потенциала раствора. Особенно …дательно измерения проведены в области pH<3,5. Стеклянный электрод калибровал… до и после каждого опыта по буферным растворам. При этом pH буферных раство…в определялся заранее (с водородным электродом на той же установке).

Расчет нормального потенциала хлора, $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-}$ производился по известной фор…уле:

$$\varphi_{Cl_2/2Cl^-} = \varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} + 2{,}303\,\frac{RT}{2F}\,\lg\frac{a_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}}. \qquad (5)$$

В табл. 1 приводятся значения $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-}$ для раствора с такой концент…ацией хлора, которая соответствует равновесному давлению хлора, …авному 1 *атм*. Поэтому его можно выразить формулой:

$$\varphi_{Cl_2/2Cl^-} = \varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} + 2{,}303\,\frac{RT}{2F}\,\lg\frac{P_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}},$$

…де P_{Cl_2} — равновесное давление хлора, отвечающее данной концентра…ии его в растворе.

Так как растворимость газа пропорциональна его давлению *, имеем

$$\frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl_2}} = \frac{1}{B} \quad \text{и} \quad P_{Cl_2} = \frac{a_{Cl_2}}{B},$$

* Для наших систем такое допущение не вносит существенных погрешностей в …асчет потенциала [19, 20].

где B — растворимость хлора при давлении газа в 1 *атм*, выраженная в *моль / л*; следовательно:

$$\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = \varphi_{Cl_2/2Cl^-} + 2{,}303\,\frac{RT}{2F}\left(\lg B - \lg \frac{a_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}}\right). \qquad (6)$$

Значения $\varphi_{Cl_2/2Cl^-}$ получались нами непосредственно путем измерения потенциала исследуемого раствора. Величины же растворимости хлора брались из таблиц [21].

Концентрация хлора и хлорида в растворе определялась расчетным путем [2] следующим образом. Применяя закон действия масс к равновесию гидролиза хлора, получим

$$C_{Cl_2} = K'_г \cdot a_{H^+} f_{a_{Cl^-}} C_{Cl^-} f_{a_{HClO}} C_{HClO}, \qquad (7)$$

где $K'_г = 1/K_г$, а $K_г$ — константа гидролиза хлора. Обозначим начальную концентрацию хлорноватистой кислоты и хлоридов соответственно:

$$C^0_{HClO} = C_{HClO} + C_{Cl_2} \qquad (8)$$

и

$$C^0_{Cl^-} = C_{Cl^-} + C_{Cl_2}. \qquad (9)$$

Из формул (7), (8), (9) следует, что

$$a_{Cl_2} = K'_г a_{H^+} f_{a_{Cl^-}} C_{Cl^-} (C^0_{HClO} - C^0_{Cl^-} + C_{Cl^-}) f_{a_{HClO}}. \qquad (10)$$

Решив совместно уравнения (9) и (10), получим следующее выражение для C_{Cl^-}:

$$C_{Cl^-} = \frac{-[K'_г a_{H^+} f_{a_{Cl^-}} (C^0_{HClO} - C^0_{Cl^-}) + 1]}{2K'_г a_{H^+} f_{a_{Cl^-}}} \pm$$

$$\pm \frac{\sqrt{[K'_г a_{H^+} f_{a_{Cl^-}} (C^0_{HClO} - C^0_{Cl^-}) + 1]^2 + 4K'_г\, a_{H^+} C^0_{Cl^-} f_{a_{Cl^-}}}}{2K'_г a_{H^+} f_{a_{Cl^-}}}.$$

Концентрация хлора определялась по формуле (9). Для расчета a_{Cl^-} вычислялась ионная сила раствора μ (содержащего ионы SO_4^{2-}, Na^+, Cl^-, H^+), а по уравнению Дебая и Гюккеля [22] находился коэффициент активности $f_{a_{Cl^-}}$. Коэффициент активности хлора принимался равным единице, так как концентрация хлора в растворе невелика.

Результаты наших измерений и расчетов представлены в табл. 1.

Нами получены следующие средние значения нормальных окислительных потенциалов при указанных выше температурах (табл. 2).

Обработкой экспериментального материала с применением метода наименьших квадратов были получены следующие зависимости $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-}$ и ΔZ^0 от температуры:

$$\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = -10{,}124 + 0{,}111\,T - 0{,}0_3351\,T^2 + 0{,}0_6365\,T^3\ \text{V};$$

$$\Delta Z^0 = 233{,}5 + 0{,}0_2 8\,T^2 - 0{,}0_5 8\,T^3 - 2{,}6\,T\ \text{ккал / г-ион}.$$

Основные термодинамические величины для равновесия (2), вычисленные известным образом из экспериментальных величин $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-}$ при различных температурах, приведены в табл. 2.

Затем была сделана попытка, комбинируя равновесие (2) с другими равновесиями в растворе гипохлорита (гидролиза хлора и диссоциации

Таблица 1

Сводка данных по определению $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-}$ при 10,25,35 и 50° С

pH	$c_{Cl}\cdot 10^4$	$a_{Cl^-}\cdot 10^3$	$\mu\cdot 10^2$	$f_{a\,Cl^-}$	φ, V (н.к.э.)	$\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-}$, V (в..э.)
			$T = 283°$ K			
2,53	10	8,2	3,859	0,7977	1,160	1,364
2,27	15	7,7	4,445	0,7845	1,165	1,361
2,22	16	7,6	4,634	0,7805	1,167	1,362
2,94	4	8,8	3,471	0,8071	1,148	1,363
2,77	6	8,6	3,606	0,8037	1,152	1,362
2,59	8	8,4	3,692	0,8017	1,156	1,362
2,51	10	8,2	3,859	0,7977	1,160	1,364
2,40	12	8,0	4,100	0,7921	1,162	1,362
			$T = 298°$ K			
2,49	7	8,4	2,681	0,8283	1,168	1,354
2,21	12	7,8	2,189	0,8143	1,177	1,354
2,07	15	7,5	3,642	0,8028	1,182	1,356
1,87	21	6,8	4,566	0,7820	1,186	1,353
1,97	18	7,2	3,954	0,7954	1,183	1,353
3,04	2	8,9	2,312	0,8395	1,150	1,354
2,36	11	8,0	2,786	0,8252	1,172	1,352
2,05	16	7,4	3,485	0,8067	1,179	1,352
			$T = 308°$ K			
2,40	7	8,4	2,651	0,8290	1,160	1,333
2,06	13	7,7	3,249	0,8127	1,170	1,333
2,69	4	8,7	2,430	0,8358	1,152	1,333
2,41	6	8,5	2,652	0,8290	1,158	1,332
2,27	8	8,2	2,851	0,8233	1,163	1,334
2,05	13	7,7	3,259	0,8125	1,170	1,333
1,89	17	7,3	3,850	0,7979	1,173	1,331
2,67	24	6,5	5,036	0,7725	1,181	1,331
			$T = 323°$ K			
2,81	2	8,9	2,344	0,8385	1,128	1,301
2,68	3	8,8	2,444	0,8354	1,136	1,303
2,41	5	8,6	2,657	0,8299	1,143	1,302
2,81	2	8,9	2,344	0,8385	1,135	1,308
2,61	3	8,8	2,455	0,8351	1,140	1,307
2,49	4	8,7	2,559	0,8320	1,145	1,307
2,33	6	8,4	2,758	0,8260	1,149	1,305
2,05	10	8,0	3,274	0,8121	1,158	1,306

Таблица 2

Средние значения нормальных потенциалов равновесия (2)

T, °K	283	298	308	323
$_{Cl_2/2Cl^-}$, V	1,363±0,0033	1,354±0,003	1,333±0,003	1,304±0,004
Z^0, *ккал/г-ион*	—31,4	—31,2	—30,7	—30,1
φ^0/dT	—0,000441	—0,001446	—0,0018403	—0,002027
H, *ккал/г-ион*	—34,3	—41,2	—43,8	—45,2
S, э. ед.	—10,3	—33,4	—42,5	—46,7

лорноватистой кислоты), вычислить значения φ^0 и ΔZ^0 некоторых роцессов, имеющих место в этом растворе, а также установить темпераурную зависимость их окислительных потенциалов.

Таким образом, были охарактеризованы следующие электрохимические авновесия (при 10, 25, 35, 50°)

$$HClO_{р-р} + H^+_{р-р} + 2e^- \rightleftarrows Cl^-_{р-р} + H_2O_{ж} \qquad (11)$$

комбинированием равновесий (3) и (12):

$$Cl_{2р-р} \rightleftarrows Cl_{2г}, \quad (12)$$

$$ClO^-_{р-р} + 2H^+_{р-р} + 2e \rightleftarrows Cl^-_{р-р} + H_2O_{ж}; \quad (13$$

комбинированием равновесий (11) и $H^+_{р-р} + ClO^-_{р-р} \rightleftarrows HClO_{р-р}$ [23]

$$ClO^-_{р-р}\, H_2O_{ж} + 2e \rightleftarrows Cl^-_{р-р} + 2OH^-_{р-р}; \quad (14$$

комбинированием равновесий (13) и $2H_2O_{ж} \rightleftarrows 2H^+_{р-р} + 2OH^-_{р-р}$ [22]

$$HClO_{р-р} + H^+_{р-р} + e \rightleftarrows {}^1/_2\, Cl_{2г} + H_2O_{ж}; \quad (15$$

комбинированием равновесий (2), (12) и (1).

Полученные значения φ^0, $d\varphi^0/dT$ и ΔZ^0 для вышеуказанных процес сов даны в табл. 3.

Таблица 3

Нормальные потенциалы и изменения изобарного потенциала системы для некоторых равновесий в растворах гипохлоритов при различных температура

Равновесия в водном растворе											
283° K			298° K			308° K			323° K		
φ^0, V	ΔZ^0, ккал/моль	$\frac{d\varphi^0}{dT}$	φ^0, V	ΔZ^0, ккал/моль	$\frac{d\varphi^0}{dT}$	φ^0, V	ΔZ^0, ккал/моль	$\frac{d\varphi^0}{dT}$	φ^0, V	ΔZ^0, ккал/моль	$\frac{d\varphi^0}{dT}$
1,487	−68,6	−0,00001	1,482	−68,4	−0,00109	1,465	−67,6	−0,00148	1,443	−66,6	−0,0016
1,699	−78,4	−0,00005	1,698	−78,4	−0,00080	1,684	−77,7	−0,00109	1,667	−76,9	−0,0012
0,855	−39,4	−0,00001	0,841	−39,8	−0,00175	0,818	−37,7	−0,00227	0,785	−36,2	−0,0020
1,612	−37,2	−0,00005	1,611	−37,2	−0,00080	1,597	−36,8	−0,00109	1,581	−36,5	−0,0012

Математическая обработка цифрового материала дала следующие за висимости φ^0 от температуры для приведенных выше равновесий:

для (11): $\varphi^0 = -11{,}882 + 0{,}129\,T - 0{,}0_3409\,T^2 + 0{,}0_6428\,T^3$;

для (13): $\varphi^0 = -7{,}278 + 0{,}0864\,T - 0{,}0_3274\,T^2 + 0{,}0_6285\,T^3$;

для (14): $\varphi^0 = -24{,}748 + 0{,}249\,T - 0{,}0_3805\,T^2 + 0{,}0_6857\,T^3$;

для (15): $\varphi^0 = -7{,}364 + 0{,}0864\,T - 0{,}0_3274\,T^2 + 0{,}0_6286\,T^3$.

Выводы

1. Проведены потенциометрические измерения потенциалов стекля ного и платинового электродов в кислых растворах гипохлоритов.

2. На основании полученных экспериментальных данных вычислен нормальные окислительные потенциалы системы $Cl_{2г}$—$2Cl^-_{р-р}$ при 10, 25, 3 и 50° С, которые для 25° хорошо согласуются с литературными данным [5, 11, 17]. Это дает основание считать вполне достоверными величин потенциалов, впервые полученные с тем же электродом в тех же раствора при других температурах.

3. Получены уравнения зависимости $\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-}$ от температуры $\Delta Z^0_{Cl_2/2Cl^-}$ от температуры и рассчитаны величины ΔZ^0, $d\varphi^0/dT$, ΔH, Δ равновесия (2) для тех же температур.

4. Вычислены при 10, 25, 35 и 50° значения φ^0 и ΔZ^0 равновесий (11 (13), (14) и (15). Зависимость нормальных потенциалов этих равновеси от температуры выражена соответствующими уравнениями.

Ленинградский технологический институт

Поступила 10.I.1958

* ΔZ^0 этого процесса рассчитаны, исходя из данных растворимости хлора в во при 10, 25, 35 и 50° [21].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Яковкин, ЖРФХО, **32**, 673, 1900.
2. Б. П. Никольский, И. Е. Флис, Ж. общ. химии, 22, 1298, 1952.
3. Отбелка целлюлозы, ТАППИ, Монография № 10, Гослесбумиздат, М.—Л., 1957, стр. 22—37.
4. Е. А. Шилов, С. Н. Солодушенков, Ж. физ. химии, **21**, 1159, 1947.
5. Akunoff, Z. Electrochem., 7, 355, 1900.
6. Abhandl. Dtsch. Bunsenges. angew. phys. Chem., Halle a. S., No. 5, 200, 1911.
7. G. Lewis, F. Rupert, J. Amer. Chem. Soc., **33**, 299, 1911.
8. M. Randall, L. Joung, J. Amer. Chem. Soc., **50**, 989, 1928.
9. Ituro Uhara, J. Phys. Chem., **41**, 1117, 1937.
10. Nat. Bur. Standards, Circular No. 500, N. Y., 1952.
11. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954, стр. 56.
12. E. Müller, Z. phys. Chem., **40**, 158, 1902.
13. A. Rius, V. Arnal, An. Real. soc. esp. fis. quim. **31**, 325, 1933.
14. Г. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, Л. 1936, стр. 353.
15. W. Hisey, a C. Koon, Paper Trade J., **36**, 6, 1936.
16. I. Høye, Kgl. Norske vid. selskabs Torn., **16**, 8, 1943.
17. К. П. Мищенко, И. Е. Флис, Ж. прикл. химии, **30**, 665, 1957.
18. И. Е. Флис, М. К. Быняева, Тр. Ленингр. технол. ин-та, вып. 3, 179, 1955.
19. R. Whitney, J. Vivian, Industr. and Eng. Chem., ind., Edit., **33**, 741, 1941.
20. D. Davis, Industr. and Eng Chem., ind. Edit., **33**, 1202, 1941.
21. Краткий справочник химика, Госхимиздат, Москва, 1955.
22. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИЛ, 1951.
23. Н. В. Пахомова, Диссертация ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1956.

THE CHLORINE ELECTRODE POTENTIAL AT VARIOUS TEMPERATURES

I. E. Flis, K. P. Mischenko and *N. V. Troitskaya (Leningrad)*

Summary

Potentiometric measurements have been made of the glass and platinum electrode in acid hypochlorite solutions.

Based on the experimental data obtained the normal oxidizing potentials of the system $Cl_{2g} - 2Cl^-_{sol}$ have been calculated for 10, 25, 35 and 50°. The calculations for 25° are in good agreement with reported data. Equations have been obtained for the temperature dependencies of $\varphi\ Cl_2/2Cl^-$ and $\Delta Z^\circ_{Cl_2/2Cl^-}$ and the values of ΔZ^0, $\frac{d\varphi^0}{dT}$, $\Delta H \Delta S$ for the equilibrium $1/2Cl_{2g} + e \rightleftarrows Cl^-_{sol}$ for the same temperatures have been calculated.

The values of φ^0 and ΔZ^0 have been calculated for the equilibria:

$$HClO_{sol} + H_{sol} + 2e \rightleftarrows Cl^-_{sol} + H_2O_l$$

$$ClO^-_{sol} + 2H^+_{sol} + 2e \rightleftarrows Cl^-_{sol} + H_2O_l$$

$$ClO^-_{sol} + H_2O_l + 2e \rightleftarrows Cl^-_{sol} + 2\,OH^-_{sol}$$

$$HClO_{sol} + H^+_{sol} + e \rightleftarrows {}^1/_2\,Cl_{2g} + H_2O_l$$

The temperature dependence of the normal potentials of these equilibria has been expressed by corresponding equations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 8

СОВМЕСТНЫЙ РАЗРЯД СВИНЦА И ОЛОВА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ РАФИНИРОВАНИИ СВИНЦА

В. И. Черненко и М. А. Лошкарев

Вопросы совместного разряда ионов при электролитическом рафинировании металлов представляют не только большой теоретический, но и практический интерес, поскольку качество катодных отложений в конечном итоге определяется степенью их чистоты.

В качестве объекта исследования нами выбран случай совместного осаждения свинца и олова в условиях, близких к промышленному электролизу вторичного свинца, т. е. при относительно небольших концентрациях Sn^{2+} в электролите.

Закономерности совместного разряда ионов, с точки зрения теории замедленного разряда, впервые были рассмотрены в ряде работ О. А. Есина и сотрудников [1—6]. Однако выведенные ими зависимости в основном относятся к тем случаям, когда токи, идущие на разряд отдельных сортов ионов, соизмеримы между собой. Другой, более интересный, с точки зрения рафинирования, случай был рассмотрен на примере электролиза никеля в работах А. А. Ротиняна и В. Л. Хейфеца [7—10].

Согласно авторам [7—10], содержание примеси в катодном металле при выходе по току

$$q = \frac{D_м + D_i}{D}, \tag{1}$$

будет равно:

$$A_i = \frac{D_i}{qD} \cdot 100, \tag{2}$$

если A_i выражать в атомных процентах, а плотности тока в *г-ат/сек·см²*. В последнее уравнение входит суммарная плотность катодного тока D, а также величина D_i, которую можно найти, зная закономерности разряда ионов примеси и воспользовавшись тем обстоятельством, что как ионы примеси, так и ионы основного металла разряжаются при одном и том же катодном потенциале. Отсюда, в зависимости от того, какой стадией определяется скорость разряда каждого из обоих сортов ионов, можно представить три различных случая.

1. Величина D_i определяется скоростью диффузии. Тогда совершенно безразлично, от какой стадии разряда ионов основного металла будет зависеть скорость процесса, поскольку примесь будет осаждаться на предельном токе и

$$A_i = \frac{k_\Delta c_i \cdot 100}{qD}, \tag{3}$$

где k_Δ — константа скорости конвективной диффузии, а c_i — концентрация примеси в электролите.

2. Скорость обоих процессов определяется стадией замедленного разряда. Тогда,

$$A_i = \frac{c_i (qD - D_i)^{\alpha_i n_i / \alpha_м n_м}}{qDc_м^{\alpha_i n_i / \alpha_м n_м}} B \cdot 100, \tag{4}$$

где α_i и $\alpha_м$ — коэффициенты в уравнении замедленного разряда; n_i и $n_м$ — валентности разряжающихся ионов примесей и основного металла, B — константа, учиты-

цая токи обмена ($D^0_м$ и D^0_i) и равновесные потенциалы основного металла и меси ($\varphi^0_м$ и φ^0_i).

Отсюда следует, что при малых концентрациях примеси, когда $qD \gg D_i$, зависиь A_i от c_i линейна. При больших значениях c_i, когда вторым членом в числи- пренебречь нельзя, эта зависимость будет отличаться от линейной тем сильнее, больше показатель степени.

3. Скорость разряда основного металла определяется скоростью диффузии, а рость разряда примеси лимитируется самим процессом разряда; тогда

$$A_i = \frac{100 c_i L}{q D c_м^{\alpha_i n_i / n_м}}, \qquad L = D_{0i}^{1/\alpha_i z_i} \exp\left[\frac{F}{RT}(\varphi^0_i - \varphi^0_м)\right], \tag{5}$$

$A_i = f(c_i)$ линейна и $(\partial A_i / \partial c_i)_{D; c_м} > 0$, а $(\partial A / \partial D)_{c_i; c_м} < 0$ при любых концен-циях ионов примеси и основного металла.

Вопросы, связанные с совместным разрядом свинца и олова из борфто-товодородных электролитов в случае образования сплавов, изучались Н. Кочегаровым [11], которым было показано, что при соизмеримых щентрациях обоих компонентов скорость осаждения олова определется в основном стадией замедленного разряда. Участки парциальных яризационных кривых, соответствующие процессу диффузии ионов ова, наблюдаются только при низких концентрациях свинцовой соли ольших концентрациях Sn^{2+}. Последнее, по мнению автора, указывает специфическое влияние ионов свинца на процесс разряда Sn^{2+}.

Нами изучался совместный разряд ионов свинца и олова, при малых щентрациях Sn^{2+}, из сульфаминового электролита в присутствии по-хностноактивных веществ. В частности, изучались закономерности, ющие связь между содержанием олова в катодном свинце, с одной стоны, и концентрацией $Sn(SO_3NH_2)_2$, плотностью тока и концентрацией $^{2+}$ — с другой.

Экспериментальная часть

Электролиз проводился без перемешивания электролита в стеклянной ванне ямоугольной формы, в которую погружались два свинцовых анода и один катод из ржавеющей стали. Расстояние между электродами 5 *см*, поверхность катода 56 *см*^{2}, щая поверхность анодов несколько меньше. Объем электролита составлял 300 *мл*, было достаточно для того, чтобы даже в случае большого содержания олова в катох ошибка, вносимая за счет изменения концентраций Sn^{2+}, в электролите была мимальной. Температура электролита 25° С. Время электролиза 1,36 часа. Выход по ку 99,4 — 99,6%.

Анализ катодного свинца на содержание в нем олова проводился обычным спосом с предварительным отделением олова в виде метаоловянной кислоты. Метод меченых атомов в данном случае не применим.

Электролит заданного состава готовился растворением глета в сульфаминовой слоте, куда для создания нужной концентрации Sn^{2+} прибавлялся приготовленный одным растворением металлического олова раствор сульфаминовокислого олова.

Поляризационные измерения, проведенные с целью нахождения зависимостей, язывающих потенциал электрода с плотностью тока при осаждении свинца в присутвии поверхностноактивных веществ, проводились обычным компенсационным метом.

Результаты опытов представлены на рис. 1—6.

Как видно из рисунков, вид зависимости содержания олова в катодом свинце от концентраций Sn^{2+} в электролите сильно зависит от приеняющихся при электролизе добавок поверхностноактивных веществ. ак, если добавкой служит 3 *г/л* резорцина и 1 *г/л* желатины, то $A_i = f(c_i)$ в широком интервале концентраций линейна. В то же время ри электролизе растворов, содержащих 0,1 *г/л* β-нафтола и 2,5 *г/л* сульитспиртовой барды, линейная зависимость между A_i и c_i нарушается же при концентрации Sn^{2+} (5—7) · 10^{-3} *г-экв/л* (рис. 1). Кроме того,

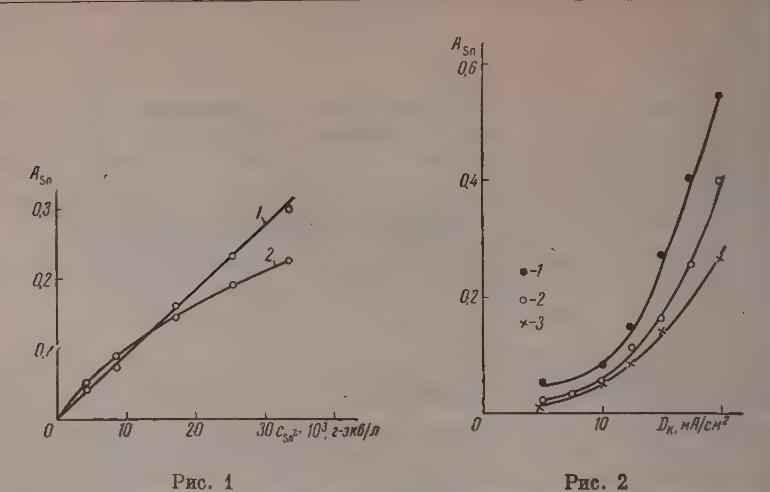


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость содержания олова в катодном свинце от концентрации Sn^{2+} в электролите, $D_к = 10$ mA/*см²*. Электролит: Pb^{2+} — 1 *г-ион/л*; HSO_3NH_2 — 0,25 *г-экв/л*; добавки: *1* — 3 *г/л* резорцина; 1 *г/л* желатины; *2* — 2,5 *г/л* сульфитспиртовой барды; 0,1 *г/л* β-нафтола

Рис. 2. Зависимость содержания олова в катодном свинце от плотности тока. Электролит: Pb^{2+} — 1 *г-экв/л*; HSO_3NH_2 — 0,25 *г-экв/л* с добавкой: *1* — 2,5 *г/л* сульфитспиртовой барды; 0,1 *г/л* β-нафтола; $c_{Sn^{2+}} = 8{,}48 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л*; *2* — 3 *г/л* резорцина, 1 *г/л* желатины; $c_{Sn^{2+}} = 8{,}48 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л*; *3* — 2,5 *г/л* сульфитспиртовой барды, 0,1 *г/л* β-нафтола; $c_{Sn^{2+}} = 4{,}24 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л*

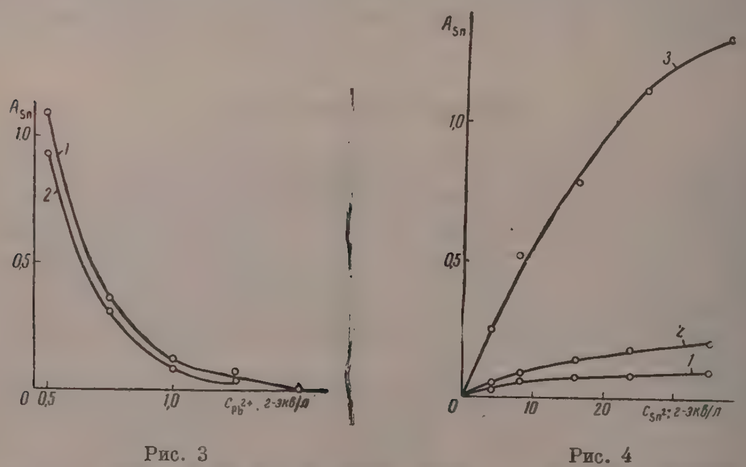


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Содержание олова в катодном свинце при различных концентрациях Pb^{2+}. Электролит: HSO_3NH_2 — 0,25 *г-экв/л*; $c_{Sn^{2+}} = 8{,}48 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л*. Добавки: *1* — 3 *г/л* резорцина и 1 *г/л* желатины; $D_к = 12{,}5$ mA/*см²*; *2* — 2,5 *г/л* сульфитспиртовой барды и 0,1 *г/л* β-нафтола; $D_к = 10$ mA/*см²*

Рис. 4. Зависимость содержания олова в катодном осадке от концентрации Sn^{2+} в электролите при различных плотностях тока. Электролит Pb^{2+} — 1 *г-экв/л*; HSO_3NH_2 — 0,25 *г-экв/л*; сульфитспиртовая барда — 2,5 *г/л*; β-нафтол 0,1 *г/л*: *1* — 5,0 mA/*см²*; *2* — 10,0 mA/*см²*; *3* — 20 mA/*см²*

увеличением плотности тока протяженность линейного участка несколь- растет с одновременным увеличением угла наклона кривой к оси аб- исс (рис. 2). Что касается зависимостей $A_i = f(D)$ и $A_i = f(c_м)$, то едует отметить, что первая из них является возрастающей, а вторая — бывающей, причем в зависимости от применяемых поверхностноактив- ых веществ каждая из кривых сдвинута относительно себе подобной на ольшую или меньшую величину (рис. 3—4).

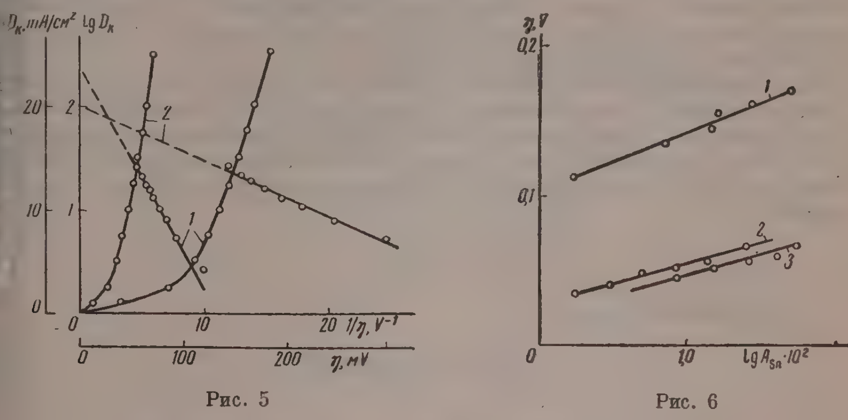


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Поляризация свинцового электрода. Электролит Pb^{2+} — 1 *г-экв/л*; HSO_3NH_2 — 0,25 *г-экв/л*. Добавки: *1* — 3 *г/л* резорцина, 1 *г/л* желатины; *2* — 2,5 *г/л* сульфитспиртовой барды, 1 *г/л* β-нафтола

Рис. 6. Зависимость содержания олова в катодном свинце от поляризации свинцового электрода (полулогарифмические координаты); *1* — в присутствии 3 *г/л* резорцина и 1 *г/л* желатины; $c_{Sn^{2+}} = 8{,}48 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л*; *2* — в присутствии 2,5 *г/л* сульфитспиртовой барды и 0,1 *г/л* β-нафтола; $c_{Sn^{2+}} = 8{,}48 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л*; *3* — с теми же добавками и $c_{Sn^{2+}} = 4{,}24 \cdot 10^{-3}$ *г-экв/л*

Обсуждение результатов

Анализ полученных зависимостей показывает, что ни одна из них не укладывается в те три случая, которые были разобраны выше при обсуждении работ А. Л. Ротиняна и Б. А. Хейфеца. Действительно, линейная зависимость между A_i и c_i и убывание функций $A_i = f(c_м)$ (рис. 1—3) должны свидетельствовать о том, что выделение олова лимитируется процессом разряда, а осаждение свинца — диффузией. Однако рост $A_i = f(D)$ с ростом плотности тока противоречит этому выводу. Если же считать, что и в случае осаждения свинца и в случае осаждения олова лимитирующей стадией является разряд, а отклонение функций $A_i = f(c_i)$ от линейной при различных значениях c_i отнести за счет изменения показателя $\alpha_i/\alpha_м$ [формула (4)] под действием добавок, то придется допустить, что α изменяется в зависимости от применяющихся поверхностноактивных веществ в 5—10 раз, так как при тех малых токах, которые расходуются на разряд Sn^{2+}, изменение члена $qD - D_i$ с концентрацией крайне незначительно. Кроме того, подобное изменение дало бы гораздо более ощутимую разницу в углах наклона функций $A_i = f(D)$ и $A_i = f(c_м)$ в зависимости от применяемых добавок.

Наиболее решительным возражением против принятия механизма замедленного разряда для обоих сортов ионов является то, что экспериментальные данные по поляризационным измерениям при выделении свинца, не укладываясь на кривую, описываемую уравнением Тафеля, по крайней мере в исследуемом интервале плотностей тока хорошо ложатся на прямую $\lg D - 1/\eta$ (рис. 5).

Что касается осаждения олова, то согласно данным М. А. Лошкаре и сотрудников [12—13] поляризационная кривая при осаждении оло имеет участки, соответствующие как диффузионному механизму, так механизму замедленного разряда. Естественно ожидать, что при низк концентрациях олова в электролите разряд Sn^{2+} будет подчиняться ур нению Тафеля, несмотря на то, что ток, идущий на выделение приме крайне мал, тем более что при уменьшении величины $c_{Sn^{2+}}/c_{Pb^{2+}}$, же при больших концентрациях олова в электролите, величина участ парциальной поляризационной кривой, соответствующей диффузион му механизму разряда, уменьшается [13].

Не конкретизируя механизма разряда тех и других ионов, для пол чения уравнения, описывающего опытные данные по совместному разря ионов олова и свинца, можно воспользоваться эмпирическими зависим стями между напряжением и плотностью токов для каждого сорта ионо Таким образом, связь между η и D в случае выделения свинца дается ура нением

$$D_{м} = a_{м} e^{-b/\eta},$$

а для выделения олова

$$\eta_i = a_i + b_i \lg D_i$$

или

$$\eta_i = a_i + \frac{RT}{\alpha nF} \ln D_i.$$

Поэтому потенциал выделения олова

$$\varphi_i = -\varphi_i^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln c_i - a_i - \frac{RT}{\alpha nF} \ln D_i,$$

а потенциал выделения свинца

$$\varphi_{м} = -\varphi_{м}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{м} - \frac{b}{\ln a_{м} - \ln D_{м}}.$$

Поскольку

$$\varphi_i = \varphi_{м},$$

то

$$-\varphi_i^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln c_i - a_i - \frac{RT}{\alpha nF} \ln D_i = \varphi_{м}^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{м} - \frac{b}{\ln a_{м} - \ln D_{м}}.$$

Отсюда

$$\ln D_i = \frac{\varphi_{м}^0 - \varphi_i^0}{RT} \alpha nF - \frac{a_i \alpha nF}{RT} + \ln c_i - \alpha \ln c_{м} + \frac{b}{\ln a_{м} - \ln D_{м}} \frac{\alpha nF}{RT}, \tag{8}$$

считая, что

$$\exp\left\{\frac{(\varphi_{м}^0 - \varphi_i^0)\,\alpha nF}{RT} - \frac{a_i \alpha nF}{RT}\right\} = \exp\{\alpha(c_1 - c_2 a_i)\} = K, \tag{9}$$

а

$$\frac{\alpha nF}{RT} = B. \tag{10}$$

отенцируя выражение (8), получим

$$D_i = \frac{Kc_i e^{Bb/(\ln a_{\text{м}} - \ln D_{\text{м}})}}{c_{\text{м}}^{\alpha}} \tag{11}$$

, учитывая (2)

$$A_i = \frac{100Kc_i e^{Bb/(\ln a_{\text{м}} - \ln D_{\text{м}})}}{c_{\text{м}}^{\alpha} qD}. \tag{12}$$

Показатель степени e можно преобразовать. Действительно,

$$D_{\text{м}} = qD - D_i$$

$$\ln D_{\text{м}} = \ln qD + \ln\left(1 - \frac{D_i}{qD}\right),$$

как

$$\frac{D_i}{qD} \ll 1,$$

$$\ln\left(1 - \frac{D_i}{qD}\right) = -\frac{D_i}{qD}$$

$$e^{Bb/(\ln a_{\text{м}} - \ln D_{\text{м}})} = e^{BbqD/(qD\ln\frac{a}{D} + D_i)}; \tag{13}$$

ончательно

$$A_i = \frac{100Kc_i e^{y}}{c_{\text{м}}^{\alpha} qD},$$

$$y = \frac{BbqD}{qD\ln\frac{a_{\text{м}}}{qD} + D_i}. \tag{15}$$

Исследуем это уравнение, применив его для объяснения эксперименльных данных. Пусть один штрих относится к растворам, содержаим в качестве поверхностноактивных веществ β-нафтол и барду, а а штриха — к растворам, содержащим резорцин и желатину. Поскольвыход по току практически равен 100%, при дальнейших рассуждеях множитель p не учитывается; кроме того, отметим (рис. 5), что $< b''$ и $a' < a''$.

1. Если $D_i \ll D$, то

$$\left(\frac{\partial A}{\partial D}\right)_{c_{\text{м}}, c_i} = 100K \frac{e^{Bb/\ln\frac{a}{D}}\left(\frac{Bb}{D\ln^2\frac{a}{D}} - 1\right)}{c_{\text{м}}^{\alpha} D^2},$$

е. функция $A_i = f(D)$ будет возрастающей при условии, что $Bb > D\ln^2\frac{a}{D}$.

Можно показать, что максимум исследуемой функции будет определяться условием

$$\frac{a}{D} = 1,$$

т. е. во всем интервале плотностей тока, при которых разряд и
свинца подчиняется уравнению (6):

$$\left(\frac{\partial A}{\partial D}\right)_{c_M;c_i} > 1.$$

Кроме того, так как $a' < a''$, то

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial D}\right)'_{c_M;c_i} > \left(\frac{\partial A_i}{\partial D}\right)''_{c_M;c_i}.$$

Если же считать, что $\alpha \approx \text{const}$ не зависит от вида применяемы
бавок, последнее предположение, как будет показано ниже,
ведливо, то

$$(A_i)'_{c_M;c_i} - (A_i)''_{c_M;c_i} \approx K' \exp(a''_i - a'_i).$$

Действительно, как видно из рис. 2, кривая зависимости содерж
примеси в катодном металле от плотности тока в случае электро
растворов, содержащих резорцин, идет ниже той же кривой, относя
ся к растворам, содержащим β-нафтол и барду. Последнее особенно
рошо видно из рис. 6:

2.

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial c_M}\right)_{c_i;D} = -\frac{\alpha K c_i e^{BbD/\left(D\ln\frac{a}{D}+D_i\right)}}{c_M^{\alpha+1} D}\cdot 100;$$

следовательно, с увеличением концентрации Pb^{2+} содержание оло
свинце будет падать тем быстрее, чем больше α. Однако, как видн
рис. 3, кривые $(A_i)'_{c_i;D} = f(c_M)$ и $(A_i)''_{c_i;D} = f(c_M)$ идут почти парал
но друг другу, что свидетельствует о равенстве коэффициентов. От
следует, что

$$(A_i)'_{D;c_i} - (A_i)''_{D;c_i} \approx K \exp(a'' - a'),$$

т. е. кривая, относящаяся к раствору с резорцином, пойдет ниже
же кривой с β-нафтолом.

3. Когда c_i мало, т. е. когда $D \gg D_i$,

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial c_i}\right)_{c_M;D} = \text{const}.$$

при любых значениях a_M и b.

При дальнейшем увеличении концентрации примеси D_i станов
соизмеримым с $D\ln\frac{a}{D}$ в формуле (14) и скорость роста функции
$= f(c_i)$ будет падать тем быстрее, чем меньше a_M и b.

Действительно, если при электролизе растворов, содержащих р
цин, зависимость содержания примеси в катодном осадке от соде
ния ее в электролите практически во всем интервале исследова
концентраций линейна, изгиб кривой в случае β-нафтола наблюд
уже при $c_i = 5\cdot 10^{-3}$ *г-экв/л* за счет меньших значений $\ln\frac{a}{D}$. С р
плотности тока $(\partial A_i/\partial c_i)_{c_M;ci}$ растет, а протяженность линейного уч
увеличивается. В то же время на линейном участке $(\partial A_i/\partial c_i)'_{c_M;D}$
сколько больше, $(\partial A_i/\partial c_i)''_{c_M;D}$, очевидно, по тем же причинам, что и
кривых $A_i = f(c_M)$ и $A_i = f(D)$.

Таким образом, скорость осаждения примеси зависит от скоростей
их процессов. При этом изменение скорости осаждения основного ме
под действием поверхностноактивных веществ сказывается значите
сильнее, чем изменение скорости разряда примеси. Действие добав

яд последних заключается в основном в изменении предэкспоненциого множителя a_i, что указывает на изменение числа возможных мест ряда ионов олова и энергии активации этого процесса.

Выводы

.. Исследован совместный разряд свинца и олова при малых концендиях ионов последнего в электролите.

2. Показано, что в исследованном интервале плотностей тока разряд нца описывается уравнением $D = a\,e^{-b/\eta}$, что согласуется с литературги данными по осаждению свинца из других электролитов.

3. Исходя из анализа литературых данных, сделано предположение ом, что в присутствии поверхностноактивных веществ разряд олова свинце при низких концентрациях Sn^{2+} в электролите подчиняется внению замедленного разряда.

4. Последнее подтверждено анализом выведенного нами уравнения, орое дает связь между содержанием олова в катодном свинце и такими аметрами электролиза, как плотность тока, концентрация Pb^{2+} и центрация примеси.

5. Показано, что применение добавок поверхностноактивных веществ, меняя соотношение между скоростями осаждения свинца и олова, няет характер зависимости $A_i = f(c_i;\ D_м;\ c_м)$, так что с ростом эфктивности действия добавки содержание примеси в катодном осадке основном снижается.

Поступила
16.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

О. А. Есин, Z. phys. Chem., 87, 164, 1933.
О. А. Есин, А. Балабай, Ж. физ. химии, 5, 802, 1934.
. О. А. Есин, Ж. физ. химии, 6, 795, 1935.
. О. А. Есин, А. Балабай и А. Машанцев, Ж. физ. химии, 6, 1071, 1935.
. О. А. Есин, А. Машанцев, Ж. физ. химии, 8, 326, 1936.
. О. А. Есин и Т. Беклемышева, Ж. общ. химии, 6, 1602, 1936.
. Б. А. Хейфец, А. Л. Ротинян, Докл. АН СССР, 82, 423, 1952.
. А. Л. Ротинян, В. Л. Хейфец, Е. С. Козич и О. П. Калганова, Докл. АН СССР, 88, 301, 1953.
. А. Л. Ротинян, В. Л. Хейфец, Цветные металлы, № 2, 24, 1954.
, А. Л. Ротинян, В. Л. Хейфец, А. М. Яковлев, Ж. прикл. химии, 30, 1087, 1957.
. В. Н. Кочегаров, Тр. ЛТИ, Вопросы неорганической и органической химии, вып. 11, 124.
. М. А. Лошкарев, В. Сотникова, А. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 21, 219, 1947.
. М. А. Лошкарев, О. А. Есин, В. Сотникова, Ж. общ. химии, 9, 1412, 1939.

CONCURRENT DISCHARGE OF LEAD AND TIN DURING ELECTROLYTIC REFINING OF LEAD

***V. I. Chernenko* and *M. A. Loshkarev* (*Dnepropetrovsk*)**

Summary

In this paper the results have been examined of a study on the concurrent discharge of ad and tin ions in the presence of surface active substances. An expression has been obined correlating the tin content in the cathodic deposit of lead with the current density d the concentration of lead and tin ions in the electrolyte. The difference in the effect of e surface active additions on the degree of contamination of the cathodic metal with tin as been explained as due to the unequal degree of their retardation of lead electrodeposion. The rate of deposition of small quantities of tin during joint deposition with lead has een shown to be determined by the discharge process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ДИФФУЗИИ В ОЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ

В. Г. Манжелий и Б. И. Веркин

Исследование диффузии в жидкостях представляет интерес в свя ее структурочувствительностью. Поскольку существующие теоретиче построения претендуют на описание только простых жидкостей, был целесообразным для их проверки изучать диффузию в жидких мета. и ожиженных газах.

Целью данной работы являлось создание простой и надежной мето для изучения явлений диффузии в ожиженных газах. Нами была исп зована идея метода газовой фазы, впервые предложенного Г. Я. Ры ным и С. Е. Журковым [1] и развитого применительно к жидкостям ботах [2—4]. Преимущество метода по сравнению с капиллярным, н рым была проделана единственная известная нам работа по изуче диффузии в ожиженных газах [5], заключается в том, что метод газ фазы позволяет контролировать возникновение конвекции и непреры регистрировать зависимость коэффициента диффузии от конц рации.

В качестве первого объекта исследования избрана система мет пропилен. Выбор системы обусловлен, прежде всего большой разн в упругостях паров взаимно диффундирующих компонентов, что об чает проведение эксперимента и увеличивает точность измерений при пользовании метода газовой фазы. Значительная растворимость мета пропилене позволяет на этой системе разработать методику нахожде концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Изучение системы представляет также самостоятельный интерес из-за сравнит ной простоты молекул.

Экспериментальная часть

Чистота используемых газов проверялась по тройным точкам и у гостям паров.

Проверка диаграммы равновесия системы CH_4 — C_3H_6 показала, для всех изучавшихся составов в интервалах концентраций в 2—3 мол изменение давления паров метана над раствором можно считать про циональным изменению концентрации метана в растворе; возникаю при этом ошибка не превышает 3%.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Рабо объем *1* (250 *см*^{3}) представляет собой медную бомбу, оканчивающу цилиндрической ампулой с внутренним диаметром 20 *мм*. Тремя мет лическими стержнями бомба крепится к цилиндру. При помощи уста вочных винтов цилиндр связан с массивной стальной плитой, жестко к ленной к стене. Установочными винтами дно ампулы устанавливае горизонтально. Рабочий объем через тонкую нейзильберовую трубо диаметром 1,5 *мм* и тройник соединен с манометром *2*, по которому помощи катетометра измеряется давление газа в бомбе. Описанная тема через кран *6* соединяется с объемом *4* (780 *см*^{3}) и манометро

ерез кран, 8 с объемом 5 (6000 $см^3$), кран 7 связывает установку с газьдером, кран 9 с форвакуумным насосом.

Рабочий объем термостатируется жидким кислородом при температукипения. Для выравнивания температуры по высоте в сосуде Дьюара ользуется медный цилиндр. Часть рабочего объема (подводящие труки и манометр), находящаяся при комнатной температуре, равнялась от общего рабочего объема и учитывалась при расчетах.

После откачки системы форвакуумным насосом объемы 4 и 5 при заытом кране 6 заполнялись газом, служащим растворителем в избраней системе (C_3H_6). При помощи манометра 3 определялось количество а до конденсации. Далее открывался кран 6, и газ конденсировался в

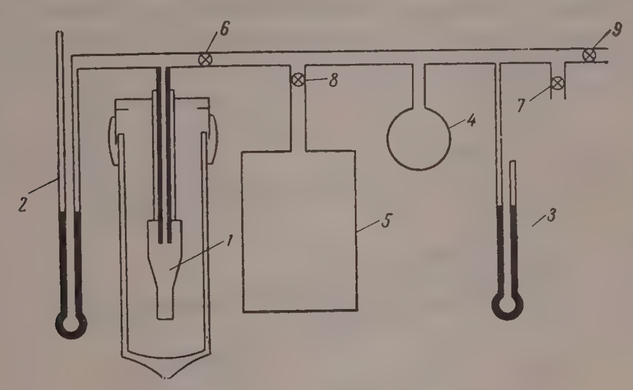


Рис. 1. Схема установки

пулу медной бомбы. Зная количество сконденсировавшегося газа, диатр ампулы и плотность пропилена при температуре опыта, можно было ределить высоту жидкости в ампуле.

Кран 6 снова закрывался, объем 4 откачивался и заполнялся при заытом кране 8 диффундирующим газом (CH_4). В течение 10—20 сек. чекран 6 диффундирующий газ напускался в медную бомбу, после чекран 6 снова перекрывался. Количество напущенного в бомбу мела определялось при помощи манометра 3. Далее по манометру 2 при мощи катетометра определялось изменение давления диффундируюго пара от времени.

Кривая 1 на рис. 2 представляет собой характерную кривую зависимодавления пара от корня из времени (крестиками обозначены экспериитальные точки).

В предположении мгновенного установления равновесия на границе дкость — пар изменение давления со временем описывается форму- [2]

$$P(t) = \frac{P_1}{1+A} + 2AP_1 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\lambda_к^2 \frac{Dt}{l^2}\right)}{A + A^2 + \lambda_к^2}, \quad (1)$$

P_1 — начальное давление пара, A — величина, обратно пропорциоьная постоянной Генри и определяемая по конечному давлению $P_к$, ответствующему установлению равновесия между объемом жидкости газовой фазой:

$$A = \frac{P_1 - P_к}{P_к}$$

l — высота столбика жидкости; $\lambda_к$ определяется из

$$\lambda_к + A \operatorname{tg} \lambda_к = 0.$$

Значение коэффициента диффузии D, дающее совпадение зави-сти (1) с экспериментальной кривой, является искомым (ромбикам кривой обозначены теоретические точки).

Для определения зависимости коэффициента диффузии от конце-ции после наступления равновесия между жидкостью и паром в ме бомбу вводилась новая порция паров метана и снова наблюдалос менение давления в газовой фазе во времени (кривая 2, рис. 2).

Для исследования диффузии при определенной начальной конце-ции c_0 в растворе к медной бомбе подсоединяется объем 5 с давл

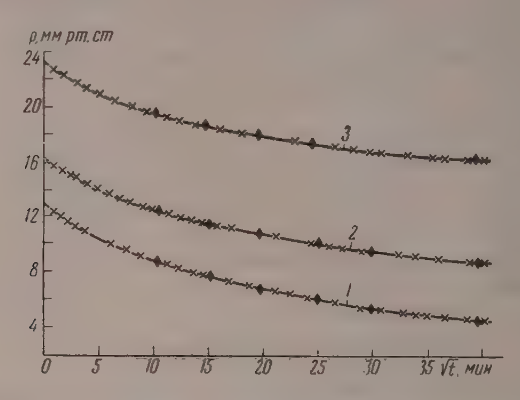


Рис. 2. Зависимость давления пара от $\sqrt{t}$

пара метана в нем, соответствующим равновесной концентрации в ж-сти c_0. Поскольку объем 5 гораздо больше объема бомбы, диффузия исходит практически при постоянном давлении. Выдержав систему должительное время, необходимое для установления равновесия, в медную бомбу вводим новую порцию пара и, закрыв кран 6, сн кривую $P(t)$ (кривая 3 на рис. которой определяем значение фициента диффузии при конце-ции, близкой к c_0.

c, мол.%	0—3	4—6	12—14	16—19	24,5—27,5
$D \cdot 10^{-7}$, $см^2/сек$.	9,5	8,5	7,4	6,8	6,3

В работе исследована конце-ционная зависимость коэффиц диффузии метана в пропилен в и вале 0—26 мол. % при 90,2°К зультаты сведены в таблицу. Каждое значение D является средни интервала концентраций в 2—3%.

Для определения высоты жидкости предполагалась аддитивность ема раствора. Плотность метана бралась при 91°К, поскольку нам вестны данные о плотности твердого метана. Но если даже предполо что в точке плавления удельный объем его меняется на 10% и в со ствии с этим определить высоту жидкости, то новые коэффициенты фузии будут отличаться от полученных нами при максимальных з ниях концентрации не более чем на 2,5%. Общая погрешность в о лении коэффициента диффузии не превышает 6%.

Авторы признательны В. А. Пиковцу, Е. А. Сенько и Г. Л. Ша скому за участие в измерениях.

Выводы

1. Сконструирована установка и разработана методика, позволяющая ледовать явления взаимной диффузии в ожиженных газах при низких пературах.
2. Исследована концентрационная зависимость коэффициента диффу- метана в пропилен при 90,2°К в интервале концентраций 0 — 27,5 .t. % метана

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию 17.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

. Я. Рыскин и С. Н. Журков, Ж. техн. физ., 24, 797, 1954.
Н. Н. Багров, Б. И. Веркин, Д. Г. Долгополов, Ж. физ. химии, 30, 476, 1956.
Н. Н. Багров, В. Г. Долгополов, В. Г. Манжелий, ПТЭ, 3, 80, 1956.
Д. Г. Долгополов, В. Г. Манжелий, Уч. зап. Харьковск. ун-та, 7, 365, 1958.
. W. Corbett, J. H. Wang, J. Chem. Phys., 25, 422, 1956.

INVESTIGATION INTO THE PHENOMENON OF DIFFUSION IN LIQUIFIED GASES

V. G. Manzhelii and *V. I. Verkin* (*Kharkov*)

Summary

In this investigation a method has been developed for studying the phenomenon of fusion in liquified gases in which precaution has been taken against the appearance convection. The method has been tested on the system methane—propylene at 90° K.

КОСВЕННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ШИРИНЫ ЗОНЫ РЕАКЦИИ В ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЕ

Л. Н. Стесик и Л. Н. Акимова

Определение ширины зоны реакции имеет существенное значение
теории детонации. Оценка ширины зоны химической реакции в дет
ционной волне производилась различными методами.

После того как Ю. Б. Харитоном [1] было развито представление о соотнош
между временем химической реакции и величиной критического диаметра, оценку
рины зоны и времени химической реакции производили по величине критического
метра. Позднее Эйринг [2] и Джонс [3], независимо друг от друга, предложили п
водить определение ширины зоны по зависимости скорости детонации от радиус
ряда. В работе [4] был разработан метод прямого измерения ширины зоны реа
Этот метод основывается на измерении скорости движения металлических пласт
под действием взрыва взрывчатых веществ. Авторы [4] измеряли ширину зоны хи
ской реакции литого состава ТГ 37/63 с плотностью 1,67 *г/см*^{3} и получили вели
0,13 *мм*.

В настоящей работе производится оценка ширины зоны некото
взрывчатых веществ на основе зависимости скорости детонации от ра
са заряда. Влияние радиуса заряда на скорость детонации обуславл
ется разбросом вещества из зоны реакции, поэтому ширина зоны дол
иметь определяющее значение для зависимости скорости детонаци
радиуса заряда. Решая обратную задачу, можно по эксперимента
зависимости скорости детонации от радиуса заряда найти величину
химической реакции в детонационной волне. Ширина зоны определя
как расстояние от переднего фронта детонационной волны до точки Ж

Как указывалось, Эйринг и Джонс теоретически рассчитывали зависимость
рости детонации от величины радиуса заряда и зоны реакции. Оба автора на
что кривые, описывающие зависимость $D/D_и = f(R)$ ($D_и$ — идеальная скор
детонации, D — скорость детонации заряда с радиусом R) для различных взры
тых веществ подобны друг другу и в координатах a/R и $D/D_и$ (a — ши
зоны реакции) все зависимости описываются одной функцией $D/D_и = \varphi(a$
При этом оба автора предполагали, что ширина зоны не меняется с измене
радиуса заряда.

Функции $D/D_и = \varphi(a/R)$, полученные Эйрингом и Джонсом для
рядов без оболочки, существенно отличаются друг от друга. Обе
неудовлетворительно описывают эксперимент. Вследствие этого
решили найти экспериментальную зависимость $D/D_и = \varphi(a/R)$. Мы т
исходили из предположения, что кривые $D/D_и = f(R)$ подобны. Чт
построить кривую $D/D_и = \varphi(a/R)$ или $D/D_и = \Phi(R/a)$, необходимо о
делить, хотя бы для одного какого-либо взрывчатого вещества, неза
симым образом $D = f(R)$, $D_и$ и ширину зоны химической реакции.
нако для получения относительной величины зоны реакции (при э
ширина зоны какого-либо вещества принимается за единицу) нет н
ходимости в измерении абсолютной величины зоны реакции какого-л
взрывчатого вещества. В этом случае достаточно построить кри
$D/D_и = F(R/na)$, взяв для произведения na произвольное значение.

Действительно, если эксперимент исывается функцией $D/D_и = \Phi(R/a)$, он будет описываться и функ-ей $D/D_и = F(R/na)$, где n — по-янный коэффициент. Так как ко-фициент n может принимать любые ложительные значения, произведе-е na тоже может иметь любую ве-чину. Построив кривую $D/D_и = F(R/na)$ для какого-либо взрыв-того вещества, мы можем опреде-ть из нее величину na для дру-х взрывчатых веществ, зная для х зависимость $D = f(R)$ и $D_и$. От-да можно вычислить относитель-ю величину зоны реакции различ-х взрывчатых веществ. Ниже мы ясним условия, при которых раз-нные взрывчатые вещества могут исываться одной функцией $D/D_и = F(R/na)$

Первая часть работы была проделана на тиле. Тротил размалывался в шаровой льнице и просеивался через сито с 26 от-стиями на линейный сантиметр. Из по-енного порошка изготовлялись заряды личной плотности, которые патронирова-ь в оболочку из целлофана толщиной 5 *мм*. Была определена зависимость ско-ти детонации от радиуса заряда при отностях зарядов 0,80; 1,00; 1,46; 1,55 и 2 *г/см³*. Скорости детонации измерялись и помощи фоторегистратора с зеркаль-й разверткой — СФР. При каждом диа-тре производилось от 3 до 6 измерений. ряды диаметром менее 30 *мм* иницииро-лись дополнительным детонатором из 40/60 той же плотности, что и исследу-ый заряд. При диаметре заряда 30 *мм* и лее применялся линзовый заряд [5], обес-ивающий плоский фронт детонацион-й волны. Средняя ошибка отдельного из-рения не превышала ±1% для прессован-х зарядов и ±3% для насыпных. Полу-нные результаты представлены в табл. 1. я измерения идеальных скоростей дето-ции при плотностях 0,80 и 1,0 *г/см³* бы-использованы заряды в прочных обо-ках.

Для построения кривой $D/D_и = F(R/na)$ были использованы зависи-сти $D/D_и = f(R)$, полученные при отностях 0,80 и 1,46 *г/см³*. Вели-на произведения na при плотнос-0,80 *г/см³* была принята равной *мм*. Как видно из табл. 1, зави-мость $D/D_и = f(R)$ при плотности 80 *г/см³* определена нами в интер-ле значений $D/D_и$ 0,43—0,96. Сле-вательно, и кривую $D/D_и = F(R/na)$ основе этих данных мы могли

Таблица 1

Зависимость скорости детонации тротила от диаметра заряда

$\rho = 0{,}80$ г/см³

R, мм	D, м/сек	$D/D_и$
3,5	—	—
4,0	1870	0,43
4,5	2200	0,51
5,0	2820	0,65
7,0	3390	0,78
10,0	3840	0,88
12,5	3980	0,92
15,0	4170	0,96

$D_и = 4350$ м/сек

$\rho = 1{,}00$ г/см³

R, мм	D, м/сек	$D/D_и$
4,0	—	—
4,5	3440	0,69
5,0	3940	0,79
7,5	4180	0,836
10,0	4530	0,905
15,0	4710	0,942

$D_и = 5000$ м/сек

$\rho = 1{,}46$ г/см³

R, мм	D, м/сек	$D/D_и$
2,08	—	—
2,34	5770	0,88
2,58	5960	0,91
3,08	6120	0,93
4,09	6330	0,966
5,10	6390	0,976
7,45	6450	0,985
10,0	6530	0,997
15,9	6500	0,992
20,0	6550	1,000

$\rho = 1{,}55$ г/см³

R, м/сек.	D, мм	$D/D_и$
1,58	6340	0,926
1,94	6500	0,948
2,58	6600	0,964
4,12	6720	0,980
5,0	6740	0,984
7,5	6790	0,992
10,0	6850	1,000

$\rho = 1{,}62$ г/см³

R, мм	D, м/сек	$D/D_и$
1,03	—	—
1,59	6630	0,947
2,08	6750	0,964
3,10	6860	0,980
4,12	6940	0,991
5,10	6980	0,997
7,55	6980	0,997
10,35	7000	1,000
15,0	7000	1,000

Литой $\rho = 1{,}62$ г/см³

R, мм	D, м/сек	$D/D_и$
7,0	—	—
7,5	6610	0,944
10,0	6820	0,974
15,0	6920	0,988
20,0	6950	0,993
25,0	6950	0,993

$D_и = 7000$ м/сек

построить только в том же интервале значений $D/D_и$. Чтобы дострои кривую до значения $D/D_и = 1{,}00$, была использована зависимос $D/D_и = f(R)$ при плотности 1,46 *г/см*³. По построенному участку кр вой $D/D_и = F(R/na)$ была определена величина na для этой плотност которая оказалась равной 0,92 *мм*. Используя эту величину, мы д строили кривую $D/D_и = F(R/na)$ до значения $D/D_и = 1{,}00$. После это были определены величины na для плотностей 1 0; 1,55 и 1,62 *г/с* которые оказались равными соответственно 3,26; 0,58 и 0,40 *мм*. Пол ченная нами кривая показана на рис. 1. Точками отмечены данн

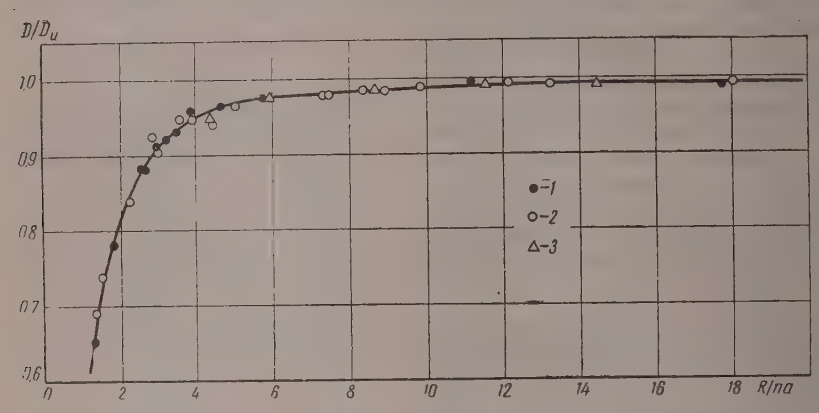


Рис. 1. Зависимость $D/D_и$ от R/na для тротила: 1 — плотности 0,80 и 1,46 *г/см*³; 2 — плотности 1,00; 1,55 и 1,62 *г/см*³; 3 — литой тротил с плотностью 1,62 *г/см*³

при плотностях 0,80 и 1,46 *г/см*³ (по этим точкам построена крива кружочками обозначены данные, полученные при плотностях 1, 1,55 и 1,62 *г/см*³. Отклонения точек от кривой не превышают 3 Следует заметить, что ход кривой определен нами надежно в интер ле значений $D/D_и$ 0,70—1,00.

На этом же рисунке треугольниками отмечены данные, полученн с зарядами литого тротила с плотностью 1,62 *г/см*³. В нашей работе обнаружено принципиального различия между детонацией литых и пр сованых зарядов. Идеальные и критические скорости детонации ока лись одинаковыми. Большая разница в величине критических радиус определяется, по-видимому, в основном соответствующим различием размерах кристалликов тротила в литых и прессованых зарядах. З предположение подтверждается общеизвестным фактом, что величи критического радиуса литого тротила зависит от длительности крист лизации отливок: чем медленнее кристаллизовался тротил, тем боль размеры кристаллов, тем больше величина критического радиуса. В шей работе литые заряды приготовлялись из шимозированного распла тротила в латунных формах, которые охлаждались водой.

Теперь мы имеем возможность определить относительное изменен ширины зоны при изменении плотности заряда. Если принять шири зоны при плотности 0,80 *г/см*³ равной единице, то для остальных плот стей зарядов получим следующие значения:

ρ, *г/см*³	1,0	1,46	1,55	1,62
$a/a_{0,8}$	0,82	0,3	0,14	0,10

С изменением плотности заряда от 0,80 до 1,62 *г/см*³ ширина зо уменьшается в десять раз. Уменьшение зоны происходит главным

зом за счет увеличения скорости реакции и отчасти за счет дробления стиц тротила при прессовании заряда. (Мы считаем, что химическая реция в детонационной волне представляет собой горение частиц взрывтых веществ с поверхности [6].)

Абсолютные значения величины зоны химической реакции можно ло бы вычислить, используя данные, полученные в работе [4] для того состава ТГ 37/63. Однако прежде чем сделать это, нужно доказать, полученная нами для тротила кривая $D/D_{и} = F\ (R/na)$ будет описыть и другие взрывчатые вещества. Вообще говоря, предположить это ранее нельзя. Дело в том, что ширина зоны реакции, по-видимому, остается постоянной при изменении радиуса заряда.

Ширина зоны определяется формулой:

$$a = (D - \overline{w})\tau, \qquad (1)$$

е $\overline{w}$ — средняя скорость потока в зоне реакции, τ — время протекания акции. Величиа $\overline{w}$ пропорциональна скорости детонации. Время реции определяется как время полного сгорания частиц взрывчатых вeств в детонационной волне $\tau = r_0/\overline{u}$, где $\overline{u}$ — средняя линейная скорость рения частиц при давлении детонации, r_0 — первоначальный радиус стиц взрывчатых веществ.

Мы предполагаем при этом, что при всех диаметрах заряда химиская реакция заканчивается в том же сечении заряда, в котором осуществется условие Жуге. Линейная скорость горения частиц является функей давления и температуры. Однако температура в детонационной вол зависит от давления, поэтому мы можем считать, что скорость горения стиц является функцией только давления. Будем считать, что эта засимость имеет вид

$$\overline{u} = bp^{\nu}. \qquad (2)$$

Отсюда получаем, что время реакции $\tau \sim r_0 / bp^{\nu}$, а ширина зоны $\sim Dr_0 / bp^{\nu}$. Поскольку давление пропорционально квадрату скорости тонации, мы можем записать

$$a \sim \frac{1}{D^{2\nu-1}}. \qquad (3)$$

Мы видим, что ширина зоны не зависит от скорости детонации едовательно, и радиуса заряда) только в случае, когда $\nu = 1/2$. я однородных взрывчатых веществ, по-видимому, $\nu > 1/2$ [7]. Следовально, для таких веществ ширина зоны уменьшается с увеличением аметра заряда и достигает наименьшего значения при скорости детоции, равной $D_{и}$. Степень изменения ширины зоны определяется велиной показателя ν. Для различных взрывчатых веществ показатели ν гут сильно отличаться друг от друга, поэтому ход кривой $D / D_{и} = F(R/na)$ будет для них различен.

Полученная нами для тротила функция $D / D_{и} = F(R / na)$ будет исывать только те взрывчатые вещества, у которых показатель ν формуле $\overline{u} = bp^{\nu}$ — тот же, что и у тротила.

В ходе дальнейшей работы нами были определены зависимости $D/D_{и} = f\ (R)$ для гексогена* с плотностью 1,10 $г/см^3$ состава ТГ 50/50 при отностях 1,40 и 1,0 $г/см^3$ и литого состава ТГ 37/63 с плотностью 71 $г/см^3$. Результаты этих измерений приводятся в табл. 2.

---

* Эти опыты были проделаны дипломником Л. А. Владимировым. Средний размер стиц гексогена составлял 0,10 *мм*.

Таблица 2

Гексоген $\rho = 1{,}10$ г/см³			Состав ТГ 50/50 $\rho = 1{,}40$ г/см³			Состав ТГ 50/50 $\rho = 1{,}0$ г/см³			Состав ТГ 37/63 $\rho = 1{,}71$ г/см³		
R, мм	D, м/сек	$D/D_и$	R, мм	D, м/сек	$D/D_и$	R, мм	D, м/сек	$D/D_и$	R, мм	D, м/сек	$D/D_и$
1,5	5510	0,854	2,08	6410	0,943	2,5	4200	0,750	2,5	7750	0,978
2,0	6060	0,940	3,10	6630	0,975	4,0	5100	0,910	4,0	7880	0,995
2,5	6050	0,937	4,0	6650	0,978	5,0	5260	0,940	5,0	7840	0,990
3,0	6240	0,967	5,0	6690	0,983	7,5	5300	0,946	7,5	7920	1,000
5,5	6300	0,976	7,5	6750	0,993	10,0	5430	0,970	10,0	7920	1,000
7,0	6440	0,998	10,0	6800	1,000	15,0	5500	0,983			
9,5	6450	1,000									

На рис. 2 показано, насколько эти результаты совпадают с нашей кривой. Совпадение вполне удовлетворительное. Следовательно, построенная нами кривая описывает результаты по тротилу, гексогену и различным смесям тротила с гексогеном. Этот вывод позволяет нам применить

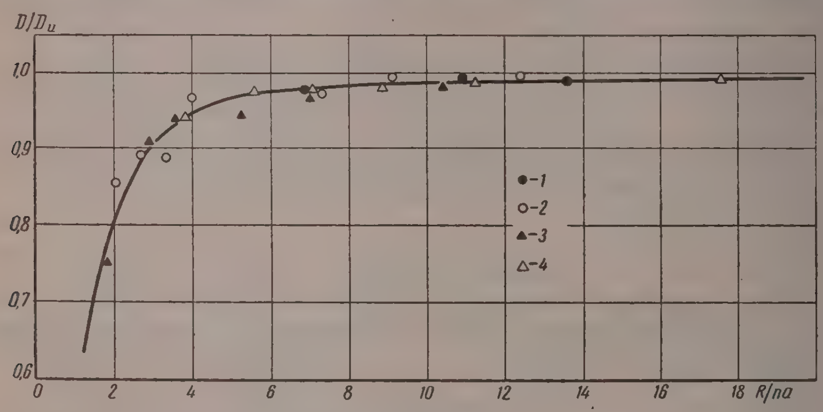


Рис. 2. *1* — ТГ 63/37; *2* — гексоген; *3* — ТГ 50/50, $\rho = 1{,}0$ г/см³; *4* — ТГ 50/50, $\rho = 1{,}40$ г/см³

результаты, полученные Даффом и Хаустоном [4] для определения абсолютных величин зоны реакции тротила, гексогена и составов ТГ 50/50. Величина произведения na для литого ТГ 37/63 оказалась равной 0,37 *мм*. Отсюда была найдена величина коэффициента n, который оказался равным 2,85. Вычисление абсолютных значений величины зоны реакции для тротила дало следующие результаты:

ρ, г/см³	0,80	1,00,	1,46	1,55	1,62
a, мм	1,40	1,15	0,32	0,20	0,14

Дафф и Хаустон подчеркивают в своей статье, что их метод дает заниженные значения ширины зоны реакции. Определение ширины зоны основывается на измерении скорости движения металлической пластинки под действием детонационной волны. Однако при этом на пластинке происходит отражение детонационной волны, давление возрастает, и химическая реакция ускоряется. Ширина зоны реакции в отраженной волне будет меньше, чем в невозмущенной. Соотношение давлений в падающей и отраженной волнах определяется соотношением произведений ρD для

ывчатого вещества и металла (где ρ — плотность взрывчатого вещества металла). В том случае, когда эти произведения равны, отражение не изойдет. В работе [4] применялись алюминиевые и дюралевые планки. Произведение ρD составляли соответственно для взрывчатого щества и металла $13{,}1 \cdot 10^5$ *г/см² сек* и $20 \cdot 10^5$ *г/см² сек*. Измерения шины зоны реакции тротила с плотностью 1,55 *г/см²*, проведенные аналоным методом с использованием ниевых пластинок, дали резуль-, равный 0,22 *мм* *. В этих тах произведения ρD для взрытого вещества и для металла ли приблизительно равны. Используя эти данные, мы вычисли- величину коэффициента n, коый оказался равным 2,63, и аблютные величины зон реакции ех взрывчатых веществ, примевшихся в нашей работе. Эти рельтаты приводятся в табл. 3. В блице приводятся также времена акции в детонационной волне, численные по формуле (1). Величина $\overline{w}$ принята равной $1{,}5\, w_0$, где $w_0 = D(k+1)$ — скорость потока в точке Жуге. Величина показателя k в авнении состояния продуктов детонации принята равной трем.

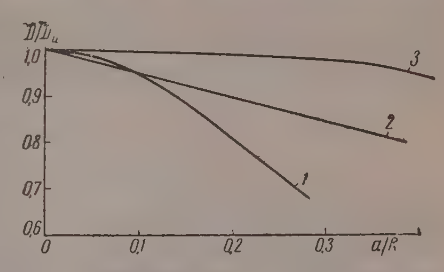


Рис. 3. Зависимость $D/D_и$ от a/R: *1* — по [3]; *2* — по [2]; *3* — экспериментальная кривая

Таблица 3

Вещество	Плотность, г/см³	Ширина зоны, мм	Время реакц. μ сек.	Вещество	Плотность, г/см³	Ширина зоны, мм	Время реакц., μ сек.
ротил	0,80	1,52	0,56	Гексоген	1,10	0,23	0,06
То же	1,0	1,24	0,40	ТГ 50/50	1,00	0,64	0,19
» «	1,46	0,35	0,095	То же	1,40	0,23	0,05
» «	1,55	0,22	0,051	ТГ 37/63	1,71	0,14	0,03
» «	1,62	0,15	0,034				
» литой	1,62	0,64	0,15				

В табл.4 приводятся числовые данные для построения кривой $D/D_и = \varphi(a/R)$. Вид кривой показан также на рис. 3 (кривая *1*). Здесь же для сравния построены кривые, полученные Эйрингом (кривая *2*) и Джонсом ривая *3*).

Выше было указано, что ширина зоны меняется с изменением радиуса ряда. Нам нужно теперь выяснить, какому радиусу заряда соответстют полученные нами величины зоны реакции. Если мы определяем отсительное изменение зоны реакции различных взрывчатых веществ крий $D/D_и = F(R/na)$, то оно соответствует одинаковым значениям $D/D_и$. солютные значения зоны реакции вычислены на основе измерений Н. Дремина. Ширина зоны тротила с плотностью 1,55 *г/см³* была изрена им при значении $D/D_и = 1{,}0$. Следовательно, все вычисленные на- значения величины зоны реакции для различных взрывчатых веществ же соответствуют тем радиусам зарядов, при которых скорость детонаи достигает идеального значения.

* Эти измерения проведены А. Н. Дреминым в Институте химической физики I СССР.

Таблица 4

Зависимость $D/D_и$ от a/R

a/R	$D/D_и$	a/R	$D/D_и$	a/R	$D/D_и$	a/R	$D/D_и$
0,00	1,000	0,04	0,989	0,08	0,996	0,16	0,867
0,01	0,998	0,05	0,985	0,10	0,947	0,20	0,807
0,02	0,996	0,06	0,979	0,12	0,923	0,24	0,744
0,03	0,993	0,07	0,973	0,14	0,896	0,28	0,683

Выводы

1. Построена экспериментальная кривая для определения ширины зоны химической реакции в детонационной волне по зависимости скорости детонации от радиуса заряда.

2. Определена ширина зоны и время химической реакции в детонационной волне в зарядах тротила различной плотности, гексогена и различных смесей тротила с гексогеном.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
17.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Харитон, Сборник «Вопросы теории взрывчатых веществ». Изд-во АН СССР, 1947.
2. H. Eyring, R. Powell et al. Chem. Rev., 45, 69, 1949.
3. H. Jones, Proc. Roy. Soc. A189, 415, 1947.
4. R. Duff, E. Houston, J. Chem. Phys., 23, 1263, 1955.
5. J. H. Cook, Research, 1, 474, 1948.
6. А. Я. Апин, Докл. АН СССР, 24, 922, 1939.
7. J. Basset, J. Basset, C. R., 14, 649, 1950.

INDIRECT METHOD OF EVALUATING THE WIDTH OF THE REACTION ZONE IN A DETONATION WAVE

L. N. Stesik, L. N. Akimova (Moscow)

Summary

An experimental curve has been plotted for determining the width of the reaction zone in a detonation wave from the relation between the detonation rate and the radius of the blasting charge. The width of the zone and the duration of the chemical reaction has been determined in trotyl charges of various densities in hexogen and in various mixtures of trotyl and hexogen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ И АЛЬДЕГИДОВ НА ПЛАТИНЕ

II. О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин

Одной из характерных особенностей электрохимии органических со-инений является образование в процессе электролиза различных проме-уточных продуктов, появление которых может оказывать существенное лияние на дальнейший ход реакции. Детальное исследование этих про-ктов, помимо того что представляет и самостоятельный интерес, имеет льшое значение для установления истинного механизма сложного про-есса электроокисления или электровосстановления.

В настоящей статье приводятся некоторые данные по электроокисле-ию ацетальдегида, как известно, являющегося одним из промежуточных родуктов при электролизе этилового спирта.

Экспериментальная часть

Электроокисление ацетальдегида проводилось в $1N$ H_2SO_4 при упот-блении большого платинированного платинового электрода без пере-ешивания, а также на вращающемся платинированном диске *. Мето-ика исследования описана в предыдущей статье [1]. На рис. 1 и 2 пред-авлены поляризационные кривые окисления ацетальдегида, где по оси рдинат отложено значение силы тока, а по оси абсцисс потенциал элект-ода о. в. э.

Из рассмотрения приведенных рисунков следует, что с увеличением отенциала сила тока, а следовательно, и скорость электроокисления воз-астают, достигая максимального значения при потенциале 1,25 V, после го имеет место спад силы поляризующего тока до некоторого мини-ального значения. Дальнейшее увеличение потенциала вновь приводит возрастанию скорости процесса электроокисления. Такой ход поляри-ционных кривых может быть удовлетворительно объяснен на основе звиваемых нами представлений об электронно-радикальном механизме ектроокисления.

Заметное электроокисление ацетальдегида начинается при потенциа-0,6 V, т. е. в условиях, когда на электроде отсутствует адсорбирован-ий кислород. Это обстоятельство позволяет утверждать, что электро-исление ацетальдегида протекает по электронно-радикальному меха-зму. В пользу такого утверждения говорит и тот факт, что при введе-и ацетальдегида в ячейку, содержащую дегазированный платиновый ектрод, потенциал смещается в катодную сторону (рис. 3). Действитель-, из капиллярных кривых известно, что адсорбция молекул альдеги-, как и адсорбция спирта, происходит положительным концом диполя оверхности, что должно привести к смещению потенциала в положитель-ю сторону. Кроме того, при адсорбции альдегида уменьшается емкость ойного электрического слоя, что должно сопровождаться сдвигом по-

* Большой электрод имел видимую поверхность в 20 $см^2$, а вращающийся диск — 2 $см^2$.

тенциала также в анодную сторону, так как поверхность заряжена по
ложительно. Поскольку на опыте наблюдается резкое смещение потен
циала в сторону отрицательных значений, то это приводит к выводу
наличии прямого перехода электронов от молекул альдегида к электроду

По нашему мнению, этот переход электронов составляет первую ста
дию электроокисления ацетальдегида, в результате чего образуются по
ложительно заряженные молекулярные ионы. Являясь неустойчивыми
они вступают во взаимодействие с молекулами воды, отрывающими о
них протоны. Такой процесс вполне вероятен, потому что связь протона

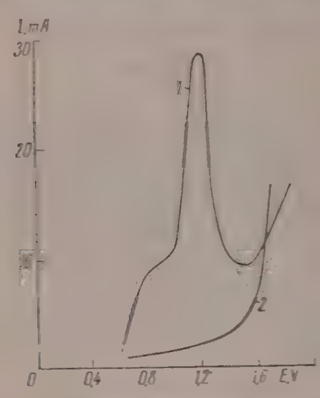


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления ацетальдегида в 1 *N* H_2SO_4 при отсутствии перемешивания: *1* — на активном электроде; *2* — на малоактивном электроде

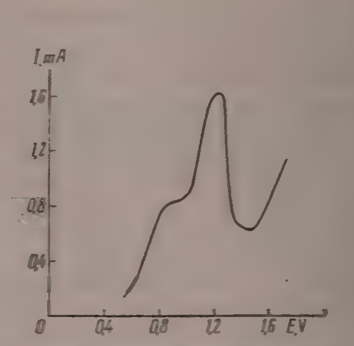


Рис. 2. Поляризационные кривые окисления ацетальдегида в 1 *N* H_2SO_4 на вращающемся платинированном диске

в молекулярном ионе безусловно ослаблена, и энергия гидратации дос
таточна для их отрыва. Протекание указанных двух стадий приводит
образованию радикалов [CH_3CO].

Естественно предположить, что в дальнейшем эти радикалы буду
взаимодействовать с радикалами [OH] (появляющимися в результате ра
ряда молекул воды), так как в указанных условиях это наиболее прямо
путь в образованию уксусной кислоты. Однако разряд молекул воды
обычно начинающийся уже при потенциале 0,7 V, в данном случае на
чинается несколько позже, поскольку в присутствии органического в
щества перенапряжение этого процесса повышается. Поэтому радикал
[CH_3CO] накапливаются на поверхности и вызывают замедление скоро
сти, о чем можно судить по некоторой задержке на поляризационно
кривой при потенциале 0,8—0,9 V. Лишь только после достижения по
тенциала 1V, когда начинается разряд молекул воды, скорость электро
окисления возрастает, и кривая поднимается резко кверху.

Схема электроокисления ацетальдегида в уксусную кислоту може
быть представлена следующим образом:

$$CH_3-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} - e^- \rightarrow \left[CH_3-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}\right]^+$$

$$\left[CH_3-C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}\right]^+ + H_2O \rightarrow \left[CH_3-C{\overset{O}{\lessgtr}}\right] + H_3O^+$$

$$2H_2O - e^- \rightarrow H_3O^+ + [OH]$$

$$\left[CH_3 - C\begin{matrix} O^- \\ // \\ \backslash \end{matrix}\right] + [OH] \rightarrow CH_3 - C\begin{matrix} O \\ // \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$$

обходимо отметить, что в литературе уже высказывалось мнение, со- сно которому электролитическое окисление ряда веществ, в том числе еионизированных, протекает с участием радикалов. Однако при этом тается, что образующиеся радикалы обязательно должны распадаться ı же димеризоваться, в результате чего наблюдается появление, на- имер, таких газов, как метан, этан и водород, при ктроокислении спиртов, а также CO и CO_2 при ктроокислении альдегидов. Наряду с этим едполагается, что электролиз начинается с раз- да на электроде анионов, образующихся в ре- льтате диссоциации:

$$CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3CH_2C^- + H^+.$$

ких взглядов на электроокисление спиртов и ьдегидов, в частности, придерживаются Мюл- р и Леб [2].

Наши представления о сущности электроокис- ния неионизированных соединений несколько личаются от вышеизложенных, так как основы- ются на предположении, что электролиз на- пается с разряда катионов, образовавшихся в зультате непосредственного перехода электро- в от нейтральных молекул к электроду *.

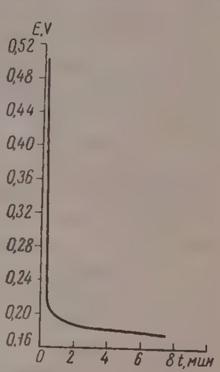


Рис. 3. Кривая изменения потенциала во времени при введении ацетальдегида на дегазированную поверхность платины

Кроме того, по нашему мнению, образую- щеся радикалы необязательно должны взаимодей- зовать между собой, как это обычно происходит объеме. Образовываясь на поверхности электрода, они могут подвер- ться дальнейшему электролизу с получением устойчивого продукта цетальдегида в случае электроокисления этилового спирта) или взаи- действовать с радикалами [OH], как это, по-видимому, имеет место при ектролитическом окислении ацетальдегида. В этом случае выделение зов может не происходить, и мы действительно их не обнаружили ни в учае этилового спирта, ни в случае ацетальдегида.

Интересно будет отметить, что электроокисление ацетальдегида в инципе протекает аналогично разряду молекул воды, механизм которого жно представить следующей схемой:

$$H_2O - e^- \rightarrow [H_2O]^+$$

$$[H_2O]^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + [OH]$$

$$[OH] - e^- \rightarrow [OH]^+ \qquad [OH] + [OH] \rightarrow H_2O + O_{адс}$$

$$[OH]^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + O_{адс.}$$

Как указывалось выше, скорость электроокисления ацетальдегида зко возрастает с того момента, когда на электроде появляются радика- [OH]. В то же время, по мере увеличения анодного потенциала, воз- стает и скорость разряда молекул воды, что приводит к увеличению кон- нтрации [OH] на поверхности электрода. При достаточной концентра-

* Диссоциация $CH_3CH_2OH \rightleftarrows CH_3CH_2O^- + H^+$, по-видимому, не имеет места, так : она будет полностью подавлена в присутствии сильных кислот.

ции [OH], наряду с процессом $[CH_3CO] + [OH] \rightarrow CH_3COOH$ начинаетс электролиз радикалов [OH], а также непосредственное взаимодействи этих радикалов между собой. Последние два процесса приводят к появ лению адсорбированного кислорода, и поскольку при этом наблюдаетс спад силы поляризующего тока, необходимо принять положение об отно сительно малой реакционной способности адсорбированного кислород и его тормозящем действии на обмен электронами между молекулами ал дегида и электродом.

Малая реакционная способность кислорода, в частности, для данно случая объясняется и невозможностью получения уксусной кислоты з счет реакции $[CH_3CO] + O_{адс}$.

Наличие на поверхности электрода в момент спада адсорбированно кислорода может быть доказано прямыми опытами.

Так, если на отравленном ртутью электроде проводить электроокисле ние ацетальдегида, то видимое почернение поверхности, связанное с окис лением ртути, в точности соответствует началу спада силы тока. Кром того, отключение тока в различных частях нисходящей ветви поляриза ционной кривой показывает, что потенциал электрода при этом сохраняе некоторое время значение, характерное для окисленной платины. Таки образом электроокисление ацетальдегида протекает по электронно-ради кальному механизму, и появление на электроде адсорбированного кисло рода не только не способствует процессу, но даже приводит к уменьше нию его скорости, что на поляризационной кривой отражается в виде спа да силы тока.

Однако довольно часто поляризационные кривые окисления ацетал дегида имеют форму, несколько отличную от приведенных выше. Та на рис. 1 отражена поляризационная кривая, полученная в условиях, ко да электроокисление ацетальдегида в достаточно большом интервале по тенциала протекает с крайне незначительной скоростью. Как следует и рисунка, в этом случае заметное электроокисление начинается лишь пр потенциале 1,5 V, и спада силы тока при этом не наблюдается. Оказы вается, форма поляризационных кривых окисления ацетальдегида в зна чительной степени зависит от активности электрода. Такую чувствител ность ацетальдегида к состоянию поверхности электрода мы объясняем исходя из того, что в электроокислении принимают участие радикалы [OH

На малоактивных электродах перенапряжение разряда молекул вод повышено, вследствие чего образование радикалов [OH] происходит пр высоком анодном значении потенциала (в нашем случае при 1,4—1,5 V

На электродах средней активности перенапряжение разряда молеку воды мало, и появление радикалов [OH] может иметь место при боле высоких катодных потенциалах (при потенциале 1V). В связи с этим умес но будет отметить, что в ряде случаев предварительная анодная и като ная обработка приводит к заметному увеличению скорости электроокис ления ацетальдегида*, вероятно, вследствие значительного снижени перенапряжения.

В свете этих представлений становится понятным, почему анализ проду тов электролиза этилового спирта в одних случаях показывает 100%-ны выход ацетальдегида только до потенциала 1V [3], а в других — вплот до потенциала 1,4 V [2]. По-видимому, в последнем случае электрод ха рактеризовался высоким значением перенапряжения разряда молеку воды, и вследствие этого дальнейшее окисление образовавшегося аце альдегида начиналось лишь при потенциале 1,4 V.

Из приведенного материала следует, что ацетальдегид очень чувстви телен к состоянию поверхности, и в зависимости от способа приготовлени электрода, а также от предварительной его обработки, можно получат

* Однако такая активация оказывается временной, и последовательное провед ние серии опытов приводит к восстановлению первоначальной активности.

яризационные кривые той или иной формы. В то же время такая чув-
ительность ацетальдегида к состоянию поверхности электрода, без-
овно, будет сказываться на форме поляризационной кривой окисления
лового спирта, поскольку при электроокислении последнего ацеталь-
ид образуется как промежуточная форма.

Выводы

1. Электроокисление ацетальдегида в уксусную кислоту протекает электронно-радикальному механизму.
2. Форма поляризационных кривых окисления ацетальдегида может ть различной в зависимости от состояния и предварительной обработки верхности.
3. В случае, если поляризационная кривая окисления ацетальдегида оходит через максимум, то наблюдающийся спад тока связан с появлеем на электроде адсорбированного кислорода.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
21.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

Г. А. Богдановский и А. И. Шлыгин, Ж. физ. химия, 31, 2428, 1957.
К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Химтеоретиздат, 1937.
Глесстон, Введение в электрохимию, 1951.

MECHANISM OF ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS ON PLATINUM.

II. ON THE MECHANISM OF ELECTROOXIDATION OF ACETALDEHYDE

G. A. Bogdanovskiĭ and *A. I. Shlygin (Moscow)*

Summary

The electrooxidation of acetaldehyde to acetic acid proceeds in accordance with the ctron-radical mechanism. The shape of the polarization curves for the oxidation of etaldehyde may vary depending upon the state and preliminary treatment of the surce.

Provided the polarization curve for the oxidation of acetaldehyde passes through a ximum, the drop in current observed is connected with the appearance of adsorbed oxy- on the electrode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

В. В. Сараева и Н. С. Колосова

В последнее время уделяется много внимания изучению изменений происходящих под действием ионизирующих излучений в водных раство рах простых органических соединений. В настоящей статье приводятс результаты исследования радиационно-химических превращений диизо пропилового эфира в водном растворе. Полученные данные трактуютс с точки зрения взаимодействия растворенного вещества с продуктами ра диолиза воды.

Экспериментальная часть

Методика. Насыщенный водный раствор диизопропилового эфира (0,02 *M* облучался при комнатной температуре рентгеновскими лучами от установки тип РУП-1М, работавшей при режиме 80 kV и 15 mA. Мощность дозы определялась по окис лению $FeSO_4$ в 0,8 *N* H_2SO_4 и составляла для различных ячеек от $2 \cdot 10^{15}$ eV /*см*^{3} *се* Выход окисления Fe^{2+} принимался равным 15,5 молекул/100 eV [1]. Облучение рас творов, насыщенных O_2, H_2 или N_2, проводилось в закрытых стеклянных ячейка с тонкой мембраной. Так как употреблявшаяся рентгеновская установка позволял проводить непрерывное облучение только в течение 30 мин., то в специально по ставленных опытах было показано, что перерывы в облучении не оказывают влияни на накопление продуктов.

Продажный диизопропиловый эфир перегонялся в присутствии солей железа дл разрушения присутствующих в нем перекисей, затем многократно промывался водой Перекись водорода и изопропиловый спирт, вводимые в качестве добавок в облу чаемый раствор, очищались двукратной перегонкой. Ацетон кипятился с $KMnO$ и затем перегонялся.

В облученных растворах проводился анализ на перекиси, кислоты, карбонил ные соединения и спирт. Спирты определялись спектрофотометрически в виде алкил нитритов [2]. Эфир в концентрации 0,02 *M* не мешает определению спирта. Ацето определялся колориметрически по реакции с салициловым альдегидом [3]. В связ с тем, что методом исследования кинетики выделения йода было установлено в облу ченном растворе отсутствие других перекисей кроме перекиси водорода, определени проводилось по реакции с сульфатом титана [4]. Альдегиды и кислоты в облученно растворе не обнаружены.

Обсуждение результатов

В облученном водном растворе диизопропилового эфира состав продук тов и характер их накопления меняются в зависимости от насыщающег раствор газа. В присутствии кислорода обнаружены перекись водорода спирт и ацетон; в присутствии азота — спирт и ацетон, в водороде обна ружен только ацетон. На рис. 1 и 2 приведены результаты исследовани накопления продуктов в присутствии различных газов.

Для изучения взаимного влияния продуктов облучались растворы эфира, в которые вводились H_2O_2, ацетон и изопропиловый спирт. Добав ка ацетона в концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ *M* в присутствии O_2 не приводит к из менениям начальных скоростей накопления спирта и перекиси водорода Изопропиловый спирт в концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ *M* не оказы вает влияния на образование ацетона и перекиси водорода. Начальны выходы продуктов, вычисленные из начальных линейных участков кривы накопления, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Начальные выходы продуктов, образующихся при облучении диизопропилового эфира в водном растворе

Условия опыта	Выход, молекул/100 eV		
	G (ацетон)	G (спирт)	G (H_2O_2)
Насыщение H_2	3,00±0,10	< 0,15	<0,15
То же N_2	3,00±0,10	1,00±0,15	<0,15
» » O_2	1,40±0,10	1,40±0,15	1,45±0,15
Добавка спирта, насыщение O_2	1,45±0,15	—	1,35±0,15
Добавка ацетона, насыщение O_2	—	1,40±0,15	1,50±0,15

Добавка H_2O_2 в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ *M* оказывает заметное влия-
е на процесс радиолиза эфира. На рис. 3 показан рост концентрации
етона и спирта и изменение концентрации H_2O_2 в зависимости от дозы

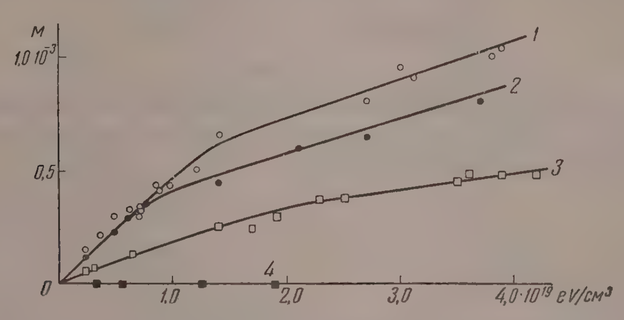


Рис. 1. Накопление ацетона и спирта при облучении водного раствора диизопропилового эфира в присутствии H_2 и N_2: *1* — ацетон в присутствии N_2, *2* — ацетон в присутствии H_2, *3* — спирт в присутствии N_2, *4* — спирт в присутствии H_2

ри насыщении раствора кислородом. На рис. 4 приведены соответствую-
ие данные по накоплению ацетона и спирта и распаду H_2O_2 в присутствии
₂ или H_2.

В табл. 2 приведены значения выходов продуктов во время распада
рекиси водорода в соответствии с рис. 2, 3 и 4. Выход ацетона вы-
исляется в области резкого подъема его концентрации, выход распада
₂O₂ — в области значительного снижения.

Таблица 2

Выходы продуктов при быстром распаде H_2O_2

Условия опыта	Выход, молекул/100 eV		
	G (ацетон)	G (спирт)	G (H_2O_2)
Без добавки H_2O_2, насыщение O_2	5—6	0	4—5
Добавка H_2O_2, насыщение H_2	7	1,7±0,20	5
Добавка H_2O_2, насыщение N_2	7	1,7±0,20	5
Добавка H_2O_2, насыщение O_2	6—7	1,8±0,20	4—5

В 0,02 *M* водном растворе диизопропилового эфира первичными про-
ктами радиолиза являются H, OH и H_2O_2 и H_2. Образование продуктов

превращения диизопропилового эфира можно представить следующим
реакциями, протекающими с участием радикалов Н и ОН:

$$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2 + H \rightarrow H_2 + (CH_3)_2\dot{C}-O-CH(CH_3)_2, \quad (1$$

$$(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2 + OH \rightarrow H_2O + (CH_3)_2\dot{C}-O-CH(CH_3)_2, \quad (2$$

$$(CH_3)_2\dot{C}-O-CH(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2C=O + (CH_3)_2\dot{C}H. \quad (3$$

Образование спирта можно объяснить реакцией взаимодействия
радикалом ОН:

$$(CH_3)_2\dot{C}H + OH \rightarrow (CH_3)_2CH-OH. \quad (4$$

При взаимодействии радикалов u-$\dot{C}_3H_7$ с атомом Н, возможно, обра-
зуется пропан, а из двух радикалов u-$\dot{C}_3H_7$ — диметилбутан, которы
в настоящей работе не определялись.

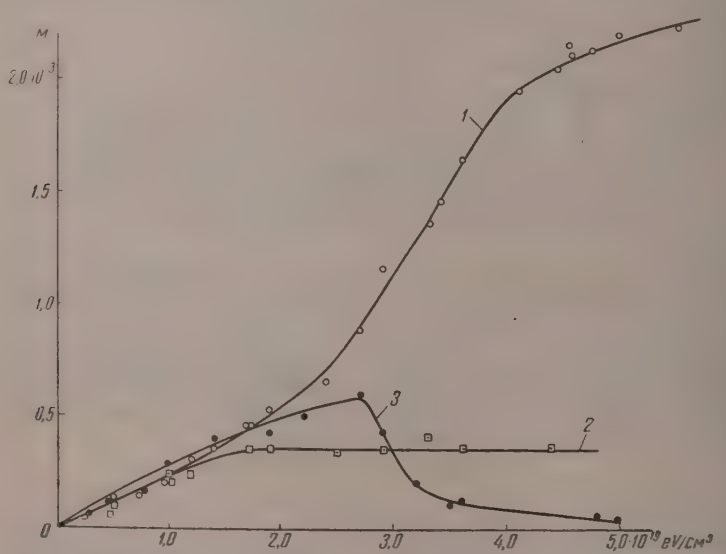


Рис. 2. Накопление: *1* — ацетона, *2* — спирта, и *3* — перекиси водорода при облучении водного раствора диизопропилового эфира в присутствии O_2

Действительно в присутствии азота в соответствии с приведенной схемой наблюдается образование ацетона и спирта. В присутствии водорода спирт не образуется, что указывает на малое количество радикалов ОН в системе. Исчезновение радикалов ОН можно объяснить протеканием реакции

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H. \quad (5)$$

Из сопоставления значений начальных выходов продуктов радиолиза в присутствии водорода, азота или кислорода, приведенных в табл. 1, можно

лючить, что реакция (5) протекает количественно. Равенство выходов тона в атмосферах H_2 и N_2 указывает на достаточно высокую скорость кции диизопропилового эфира с H и OH и на равновероятность взаимодействия H и OH с молекулой эфира.

В присутствии кислорода кроме реакций (2), (3) и (4) протекают реакции, приводящие к образованию перекиси водорода

$$H + O_2 \rightarrow HO_2. \qquad (6)$$

$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2. \qquad (7)$$

Образование ацетона в присутствии O_2 с выходом, в два раза меньшим, в отсутствие O_2, указывает на большую скорость реакции (6) и на низкую эффективность взаимодействия радикала HO_2 с молекулой диизопропилового эфира по сравнению с радикалами H и OH.

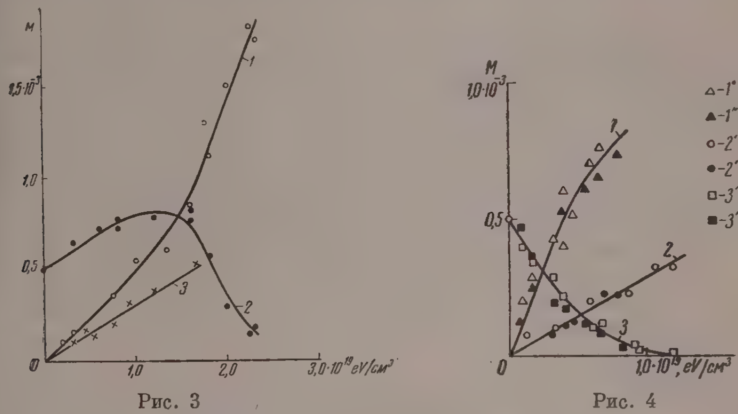


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Добавка перекиси водорода. Накопление: *1* — ацетона; *2* — спирта и *3* — H_2O_2 в присутствии O_2

Рис. 4. Добавка перекиси водорода. Накопление ацетона и спирта и распад перекиси водорода в присутствии N_2 и H_2: *1* — ацетон, *1′* — в присутствии N_2, *1″* — в присутствии H_2, *2* — спирт, *2′* — в присутствии N_2, *2″* — в присутствии H_2, *3* — перекись водорода; *3′* — в присутствии N_2, *3″* — в присутствии H_2

В присутствии кислорода рост концентрации ацетона вначале происходит линейно с дозой, затем скорость образования увеличивается. Одновременное наступление распада H_2O_2 и увеличения скорости накопления ацетона указывает на взаимосвязь этих процессов. Опыты, проведенные с добавкой перекиси водорода до начала облучения, подтверждают это предположение. Данные, приведенные на рис. 2 и 4, показывают, что накопление ацетона с высоким выходом продолжается до тех пор, пока происходит распад перекиси водорода. Когда перекись разрушена, выход образования ацетона падает и приближается к начальным значениям. Высокие значения выходов распада H_2O_2 и образования продуктов указывают на протекание процессов с короткими цепями. Распад H_2O_2 может происходить при участии атомов H и радикалов *u*-$\dot{C}_3H_7$ по реакциям:

$$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH \qquad (8)$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\dot{C}H + H_2O_2 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{H}{C} - OH + OH. \qquad (9)$$

На участке радикалов $u\text{-}\dot{C}_3H_7$ в распаде перекиси указывает образова-
ние спирта в атмосфере H_2 в опытах с добавкой H_2O_2. Отсутствие переки-
си водорода в растворах эфира, облученных в присутствии H_2 или N_2, та
же связано с протеканием реакций (8) и (9), при этом в растворах, насы-
щенных водородом, преобладает реакция (8).

На основании предложенной схемы реакций можно рассчитать коли-
чество первичных радикалов, участвующих в образовании продукто
В присутствии O_2 такой расчет возможен, так как трудно ожидать обра-
зования углеводородов. Согласно реакциям (2)—(6) и (7)

$$G_{(OH)} + G_{(H)} + G_{(H_2O_2)} = G_{(ап)} + G_{(сп)} + 2G_{(H_2O_2)} = 5{,}7 \pm 0{,}4 \text{ рад./100 eV}.$$

Для суммы тех же первичных продуктов Фанг и Бэртон [5] нашли в слу-
чае водного раствора бензола величину 6,9 рад./100 eV, а Харт [6] дл
раствора муравьинокислого натрия — 6,8 рад./100 eV. Полученное нам
более низкое значение, по-видимому, связано с протеканием реакций (
(9), а также с наличием неучтенных нами продуктов превращения дииз
пропилового эфира, кроме ацетона и спирта. Дальнейшие исследовани
по влиянию концентрации диизопропилового эфира и pH раствора на вы-
ходы продуктов радиолиза эфира даст возможность более точно оценит
потребление H, OH, H_2O_2.

В процессе облучения водных растворов в присутствии O_2 создают
условия, при которых рост концентрации H_2O_2 прекращается. Прису
ствие органических веществ, способных взаимодействовать с радикалам
образующимися при распаде H_2O_2, приводит к быстрому распаду H_2O
а не к установлению стационарной концентрации, как это набл
дается при радиолизе чистой воды [7]. Джойсон, Сколс и Вайс [8] набл
дали одновременный распад перекисей и образование дополнительн
количеств ацетальдегида при облучении этилового спирта в водном ра
творе в присутствии воздуха.

Рассмотренные явления характерны также и для процесса радиационн
химического окисления индивидуальных органических веществ мол
кулярным кислородом в замкнутой системе. На примере радиационн
химического окисления уксусной кислоты одним из авторов [9] бы
показано, что накопление перекисных соединений происходит до опред
ленных концентраций, затем происходит их распад, сопровождающий
дополнительным образованием других продуктов (CH_4 и CO_2). Обра
вание CH_4 и CO_2 при этом происходит за счет взаимодействия радикал
перекиси ацетила с молекулами уксусной кислоты.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Н. А. Б
за обсуждение результатов и интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Исследовано радиационно-химическое превращение диизопропил
вого эфира в водном растворе. Показано, что состав и выходы продукт
радиолиза эфира зависят от газа, насыщающего раствор.

2. Исследованы вторичные процессы, протекающие в присутствии
в облучаемой системе.

3. Предложен механизм протекающих реакций.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
22.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Schuler, A. C. Allen, J. Chem. Phys., 24, 56, 1956.
2. С. А. Щукарев, С. Н. Андреев, А. А. Островская, Ж. анал
химии, 9, 354, 1954
3. Р. Блок, Д. Боллинг, Аминокислотный состав белков и пищевых прод
тов, ИИЛ, М., 1949, стр. 186.

W. Eggersgluss, Organische Peroxide, Weinheim-chemie, Leipzig, 1951.
P. V. Phung, M. Burton, Rad. Res., 7, 199, 1957.
E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4198, 1954.
П. И. Долин. Статья в Сборнике работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 7.
G. G. Jayson, G. Scholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., 1358, 1957.
П. А. Бах, В. В. Сараева, статья в Сборнике работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 175.

RADIATION INDUCED REACTIONS OF ISOPROPYL ETHER IN AQUEOUS SOLUTION

V. V. Saraeva* and *N. S. Kolosova* *(Moscow)

Summary

The action of x-rays on isopropyl ether in aqueous solution has been studied in the resence of different gases. In a N_2-saturated solution the products observed were acetone nd alcohol; in the presence of O_2 hydrogen peroxide was also formed and in the presence f H_2 only acetone could be revealed, the yield of the latter being the lowest in the resence of oxygen. The results obtained lead to the conclusion that the reactivity of the HO_2 radical towards the isopropyl ether molecule is less than that of H and OH. The bsence of alcohol in the H_2-saturated solutions shows that the reaction $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ proceeds with relatively high velocity. In the presence of oxygen hydrogen peroxide is first formed and then decomposes with the production of additional acetone. The decomposition is due to reaction with H and $i{-}C_3H_7$ radicals.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 8

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОЗОНАТОРОВ

V. К ВОПРОСУ О КОЭФФИЦИЕНТЕ МОЩНОСТИ ОЗОНАТОРОВ

Ю. В. Филиппов и Ю. М. Емельянов

Коэффициент мощности озонаторов, т. е. отношение его активной мощности к вольтамперной, играет большую роль при расчете озонных установок.

О величине коэффициента мощности озонаторов и ее зависимости от различных параметров в литературе имеются весьма противоречивые данные. Эвель [1], исследуя зависимость коэффициента мощности от величины напряжения на зажимах озонатора для озонаторов с различными разрядными промежутками нашел, что коэффициент мощности при увеличении напряжения проходит через максимум. Кроме того, им было найдено, что по мере увеличения величины разрядного промежутка коэффициент мощности растет и достигает значений порядка 0,8—0,9. Варбургом и Лейтхаузером [2] были получены аналогичные результаты. Они нашли, кроме того, что повышение частоты с 50 до 180 *гц* приводит к увеличению коэффициента мощности от 0,32 до 0,54 и при дальнейшем увеличении частоты коэффициент мощности приближается к единице, а затем снова уменьшается. Нернст [3], исследуя разряд в озонаторах осциллографическим методом, нашел, в противоположность ранее упомянутым авторам, что коэффициент мощности не зависит от напряжения, подаваемого на электроды озонатора. Он также показал, что с ростом частоты, при постоянном напряжении, коэффициент мощности увеличивается. Исследуя зависимость коэффициента мощности от величины разрядного промежутка, автор пришел к выводу, что по мере роста величины разрядного промежутка коэффициент мощности увеличивается.

Зусс и Брине [4], определяя мощность озонатора калориметрическим методом, получили значения коэффициента мощности от 0,11 до 0,37. Они, кроме того, нашли, что коэффициент мощности озонатора сильно зависит от скорости протока и от давления газа в озонаторе.

Причиной такого разнообразия и неопределенности значений коэффициента мощности является сложность зависимости его как от различных электрических параметров, так и от параметров, характеризующих состояние газа в озонаторе (состав, температура, давление, скорость протока газа и т. д.). Кроме того, на точность полученных различными авторами результатов оказывали, безусловно, существенное влияние трудности экспериментального определения активной и вольтамперной мощностей. При экспериментальном осциллографическом определении мощности некоторыми авторами также часто допускались существенные ошибки. Например, Беккер [5] нашел, что при частоте 50 *гц* в стеклянных барьерах теряется до 30% всей энергии, подводимой к озонатору. Такой результат, безусловно, является неправильным и мог быть получен только вследствие ошибки при интерпретации осциллографических кривых. Следует еще отметить, что все перечисленные работы носили чисто экспериментальный характер, без какого-либо теоретического объяснения полученных результатов.

Из теоретического рассмотрения динамических вольтамперных характеристик озонаторов [6] можно видеть, что сдвиг фаз φ между кривыми тока и напряжения всегда практически равен $\pi/2$, выделение же активной мощности в озонаторе обусловлено искажением формы кривой тока. Из этого следует, что коэффициент мощности не определяется сдвигом фаз между током и напряжением и не может быть отождествлен с $\cos\varphi$, как это иногда пытались сделать [1]; поэтому для расчета коэффициента мощности необходимо использовать его общее определение как отношения активной мощности озонатора к его вольтамперной мощности.

Приведенные нами ранее расчеты активной мощности [7] и статических вольтамперных характеристик озонаторов [8] позволяют перейти к теоретическому рассмотрению вопроса о коэффициенте мощности и его

висимости от различных параметров. Существенную роль при этом иг- ет само определение вольтамперной мощности. Обычно под вольтампер- й мощностью понимают произведение эффективных значений тока и пряжения. Как можно видеть из дальнейшего, в этом случае для коэф- циента мощности озонаторов η получается сложное выражение, прак- ческое использование которого мало удобно. Более простое выражение я определения коэффициента мощности озонаторов η' получается, если итать за вольтамперную мощность произведение амплитудного значе- ия напряжения на среднее значение тока. Кроме того, в этом случае ределение самой величины вольтамперной мощности более просто, к как расчет или экспери- нтальное измерение сред- их значений тока в озонато- ах более удобны, чем рас- т или измерение эффектив- ых значений тока [8]. Ко- фициенты мощности η и , рассчитанные при рассмот- ённых выше определениях ольтамперной мощности, не ождественны друг другу. оэтому мы рассмотрим оба ти определения коэффициента мощности. Используя уравнения для пределения активной мощности озонаторов [7] и эффективного значения илы тока [8], получим для коэффициента мощности η следующее ыражение:

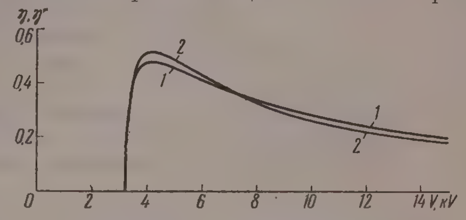


Рис. 1. Зависимость коэффициентов мощности η и η' от напряжения

$$\eta = \frac{U}{V_{\text{эфф}} I_{\text{эфф}}} = \frac{4\sqrt{2} V_{\text{г}} [(V_0 - V_{\text{г}}) C_{\text{б}} - V_{\text{г}} C_{\text{п}}]}{\sqrt{\pi} V_0^2 C_{\text{б}} \sqrt{2A\omega T + A \sin 2\omega T - \pi (A - 2)}}, \qquad (1)$$

де U — активная мощность, $V_{\text{эфф}}$ — эффективное значение напряжения, $I_{\text{эфф}}$ — эффективное значение тока, V_0 — амплитудное значение напряже- ия, $V_{\text{г}}$ — напряжение горения разряда, $C_{\text{б}}$ и $C_{\text{п}}$ — емкости диэлектри- еских барьеров и разрядного промежутка озонатора, соответственно,

$$\omega T = \arcsin \left[1 - \frac{2V_{\text{г}} (C_{\text{б}} + C_{\text{п}})}{V_0 C_{\text{б}}} \right],$$

$$A = \frac{C_{\text{п}}^2}{(C_{\text{б}} + C_{\text{п}})^2} - 1.$$

Из полученного уравнения видно, что коэффициент мощности не за- исит от частоты тока (если принять, что напряжение горения $V_{\text{г}}$ не за- исит от частоты). Кроме того, при напряжении на озонаторе, равном ритическому [9], коэффициент мощности обращается в нуль, поскольку ри этом становится равной нулю активная мощность озонатора [7]. Об- ий вид зависимости коэффициента мощности η от напряжения выражает- я кривой *1* рис. 1, рассчитанной по уравнению (1) при следующих зна- ениях параметров: $V_{\text{г}} = 4000$ V, $C_{\text{б}} = 900$ pF, $C_{\text{п}} = 100$ pF. Как видно з рисунка, коэффициент мощности быстро растет при напряжениях выше ритического, затем проходит через максимум и асимптотически прибли- ается к нулю при напряжении, стремящемся к бесконечности.

Значение коэффициента мощности η' можно рассчитать, используя равнение для расчета активной мощности озонатора [7] и среднего значе- ия силы тока [8]. В этом случае получим

$$\eta' = \frac{U}{V_0 I_{\text{ср}}} \frac{V_{\text{г}} [(V_0 - V_{\text{г}}) C_{\text{б}} - V_{\text{г}} C_{\text{п}}]}{V_0 (V_0 - V_{\text{г}}) C_{\text{б}}}. \qquad (2)$$

Упрощая это выражение, будем иметь

$$\eta' = \frac{V_г}{V_0}\left(1 - \frac{V_г C_п}{(V_0 - V_г) C_б}\right). \tag{3}$$

Зависимость η' от напряжения, рассчитанная при тех же значениях параметров, приведена на рис. 1 (кривая *2*). Как видно из рисунка, общий вид зависимости η и η' от напряжения имеет аналогичный характер. Различие между ними связано с коэффициентом формы кривых тока и его изменением при изменении напряжения *. Можно также заметить, что различие между η и η' незначительно, например, для принятых значений параметров, в рабочих пределах изменения напряжения (от 3,3 до 15,0 kV), оно не превышает 10%, чем во многих случаях можно пренебречь при практических расчетах.

Сравнительная простота выражения (3) позволяет легко провести его аналитическое исследование. Прежде всего можно определить значения напряжения, при которых коэффициент мощности η' равен нулю . Из (3) имеем

$$\frac{V_г}{V_0}\left(1 - \frac{V_г C_п}{(V_0 - V_г) C_б}\right) = 0.$$

Этому условию удовлетворяют значения напряжения V_0, либо равное бесконечности, либо находимое из уравнения:

$$1 - \frac{V_г C_п}{(V_0 - V_г) C_б} = 0,$$

т. е.

$$V_0 = V_г \frac{C_б + C_п}{C_б} = V_к, \tag{4}$$

где $V_к$ — критическое напряжение зажигания разряда [9]. При напряжениях $V_0 < V_к$ — коэффициент мощности имеет отрицательное значение, что лишено физического смысла. Из уравнения (3) видна также зависимость η' от параметров $C_б$ и $C_п$. При увеличении емкости барьеров озонатора, т. е. при уменьшении их толщины или при увеличении диэлектрической постоянной материала барьеров, коэффициент мощности увеличивается. Уменьшение емкости разрядного промежутка приводит к увеличению коэффициента мощности, в соответствии с наблюдениями многих исследователей об увеличении коэффициента мощности с ростом величины разрядного промежутка. Из уравнения (3) можно определить также напряжение, при котором коэффициент мощности достигает максимального значения, а также само максимальное значение коэффициента мощности.

Приравняв первую производную от коэффициента мощности по напряжению нулю и произведя несложные алгебраические преобразования, получим

$$V^2_{0\,макс} - 2V_{0\,макс} V_г\left(1 + \frac{C_п}{C_б}\right) + V^2_г\left(1 + \frac{C_п}{C_б}\right) = 0, \tag{5}$$

---

* Если бы коэффициент формы имел постоянное значение (как, например, для синусоиды $\varkappa$ — 1,116), т. е. не зависел бы от напряжения, то кривые *1* и *2* рис. 1 отличались бы только масштабом по оси ординат. Переход от η' к η связан с определением коэффициента формы кривой и его зависимости от различных параметров, на чем мы остановимся в одной из следующих статей.

ая это уравнение относительно $V_{0\,\text{макс}}$, найдем

$$V_{0\,\text{макс}} = V_{\text{г}}\left(1 + \frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{б}}}\right)\left(1 \pm \sqrt{\frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{б}} + C_{\text{п}}}}\right). \tag{6}$$

так как $V_{\text{г}}\,\dfrac{C_{\text{б}} + C_{\text{п}}}{C_{\text{б}}} = V_{\text{к}}$, следовательно:

$$V_{0\,\text{макс}} = V_{\text{к}}\left(1 \pm \sqrt{\frac{C_{\text{п}}}{C_{\text{б}} + C_{\text{п}}}}\right). \tag{7}$$

шение этого уравнения со знаком минус перед корнем не имеет физи-кого смысла, так как в этом случае получается, что $V_{0\,\text{макс}} < V_{\text{к}}$, следовательно, разряд не горит. Поэтому в дальнейшем рассматри-тся только решение со знаком плюс перед знаком корня. Подкорен-е выражение этого уравнения не может быть больше единицы; следо-ельно, значение $V_{0\,\text{макс}}$ не может быть больше удвоенного критиче-го напряжения, причем оно приближается к этому значению ($2\,V_{\text{к}}$) и уменьшении величины разрядного промежутка или при уменьше-и емкости барьеров $C_{\text{б}}$. Этот вывод соответствует экспериментальным нным, которые мы рассматриваем ниже.

Подставив в формулу (3) значение $V_{0\,\text{макс}}$ из уравнения (6), получим ражение для максимального значения коэффициента мощности

$$\eta'_{\text{макс}} = \frac{C_{\text{б}}}{(C_{\text{б}} + C_{\text{п}})\left(1 + \sqrt{\dfrac{C_{\text{п}}}{C_{\text{б}} + C_{\text{п}}}}\right)^2}. \tag{8}$$

о выражение интересно тем, что в него входят только величины емкостей зрядного промежутка и диэлектрических барьеров озонатора. Следо-тельно, максимальное значение коэффициента мощности не зависит от ектрических свойств газа, находящегося в озонаторе, поскольку в фор-лу не входит напряжение горения разряда $V_{\text{г}}$, определяемое свойст-ми газа, а зависит только от конструктивных параметров озонатора еометрические размеры и диэлектрическая постоянная барьеров). Урав-ние (8) можно преобразовать также к виду

$$\eta'_{\text{макс}} = \frac{1}{\left(\sqrt{1 + \dfrac{C_{\text{п}}}{C_{\text{б}}}} + \sqrt{\dfrac{C_{\text{п}}}{C_{\text{б}}}}\right)^2}, \tag{9}$$

которого видно, что максимальный коэффициент мощности не зави-т от абсолютных значений $C_{\text{б}}$ и $C_{\text{п}}$, а зависит только от их отноше-ия, причем при увеличении отношения $C_{\text{п}}/C_{\text{б}}$ коэффициент мощности еньшается. Отношение $C_{\text{п}}/C_{\text{б}}$ играет в данном случае роль безраз-рного критерия подобия.

На рис. 2 приведен график зависимости максимального коэффициента щности от $C_{\text{п}}/C_{\text{б}}$. Стрелками под рисунком показаны также направле-ия изменения основных конструктивных параметров озонатора (вели-на разрядного промежутка, толщина и диэлектрическая постоянная рьеров озонатора). Как видно из рисунка, максимальный коэффици-т мощности при $C_{\text{п}}/C_{\text{б}} \to 0$ достигает значения, равного единице, а ои $C_{\text{п}}/C_{\text{б}} \to \infty$ асимптотически приближается к нулю. Однако достиже-е предельных значений максимального коэффициента мощности рактически невозможно. Область вероятного изменения отношения $/C_{\text{б}}$, с которой приходится встречаться, практически показана на с. 2 пунктирными прямыми.

Таблица 1

Напряжение, kV	Величина разрядного промежутка, миллиметры / Скорость протока кислорода, л/час: 1,0 — 6	1,0 — 30	2,1 — 3	2,1 — 6	2,1 — 10	2,1 — 20	2,1 — 29,5	2,9 — 3	2,9 — 6	2,9 — 10	2,9 — 20	2,9 — 30	4,2 — 3	4,2 — 10	4,2 — 30	4,2 — 80*	4,2 — 340**
4,0	0,275	0,317	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,0	0,330	0,388	—	—	—	—	0,131	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,5	0,368	—	0,189	0,193	0,295	0,358	0,386	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	0,344	0,313	0,320	0,277	0,371	0,482	0,480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,5	—	—	0,464	0,378	0,482	0,518	0,511	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7,0	0,287	0,299	0,488	0,477	0,515	0,516	0,516	—	0,148	0,168	0,262	0,393	—	—	—	—	—
7,5	—	—	0,518	0,472	0,513	0,495	0,502	—	0,360	0,315	0,490	—	—	—	—	—	—
8,0	0,269	0,264	0,493	0,482	0,496	0,479	0,483	0,458	0,463	0,491	0,520	0,528	—	—	—	—	—
8,5	—	—	0,472	0,442	0,463	0,438	0,449	0,544	0,556	0,542	0,538	—	—	0,122	0,313	0,373	—
9,0	0,258	0,258	0,447	0,426	0,449	0,417	0,429	0,527	0,517	0,517	0,494	0,489	0,342	0,340	0,445	0,531	0,111
9,5	—	—	0,407	0,412	0,421	0,390	0,392	—	—	—	—	—	0,465	0,405	0,558	0,560	0,417
10,0	—	0,241	0,383	0,385	0,393	0,375	0,377	0,464	0,465	0,465	0,453	0,344	0,561	0,563	0,532	0,543	0,523
10,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,510	0,508	0,502	0,520	0,558
11,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,415	0,413	0,455	0,485	0,473	0,507	0,542
11,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,448	0,442	0,486	0,527

Примечание: Давление газа в озонаторе 775 *мм* рт. ст.
843 *мм* рт. ст.

Нами было произведено экспериментальное определение зависимости ффициента мощности η' от напряжения для озонаторов с различной ичиной разрядного промежутка при различных скоростях протока кис-)ода.

Описание установки, на которой производились измерения, и параметры озона- ов приведены нами ранее [9]. Активная мощность измерялась калориметрическим одом [7]. Вольтамперная мощность вычислялась как произведение амплитудного чения напряжения на среднее значение тока. Амплитудные значения напряжения считывались из эффективных значений, меряемых статическим киловольтметром -15. Среднее значение тока измерялось при ющи миллиамперметра с купроксным вы- ямителем типа Ц-41. (Подробнее об измере- напряжения и тока см. в [9].) Коэффици- ы мощности определялись для четырех озо- оров с величинами разрядного промежутка ; 2,1; 2,9 и 4,2 *мм* при изменении напря- ния от 4 до 11,5 kV. Скорость протока кис- рода изменялась в пределах от 3 до 340 *ас*.

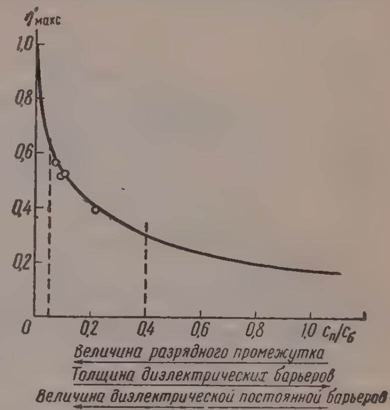


Рис. 2. Зависимость максимального значения коэффициента мощности от величины отношения $C_п/C_б$

Результаты экспериментального опре- ления коэффициентов мощности иведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, коэффициент щности при увеличении напряже- ия, как это и следует из теории, во ех случаях действительно прохо- т через максимум. Максимальное ачение коэффициента мощности уве- чивается с ростом величины раз- дного промежутка. Это связано с меньшением в этом случае отношения $C_п/C_б$. Экспериментальные зна- ения максимальных коэффициентов мощности хорошо совпадают с теоре- ически рассчитанным, как это видно из рис. 2, на котором эксперимен- альные значения максимального коэффициента мощности нанесены в иде точек.

Величины напряжений, при которых достигаются максимальные зна- ения коэффициента мощности $V_{макс}$, также зависят от величины разряд- ного промежутка, увеличиваясь с ростом последнего. Можно также за- метить, что значения $V_{макс}$ не превы- шают 2 $V_к$, приближаясь к нему при уменьшении величины разрядного промежутка, как это и следовало ожидать на основании уравнения (7). В табл. 2 приведены соответствую- щие данные для максимальных коэф- фициентов мощности при скорости протока кислородом 30 *л/час*, причем начения $V_к$ определены по вольтамперным характеристикам (см. рис. в [9]).

Таблица 2

Разрядн. промеж., *мм*	2 $V_к$	$V_{макс}$	2 $V_к$—$V_{макс}$
1,0	6 700	5000	1700
2,1	9 800	7000	2800
2,9	13 500	8000	5500
4,2	16 600	9500	7100

Как видно из последнего столбца табл. 2, разность $2V_к - V_{макс}$ дейст- ительно растет при увеличении разрядного промежутка. Эксперимен- альные данные показывают также, что коэффициенты мощности зависят т скорости протока кислорода, причем при уменьшении скорости общий арактер зависимости коэффициентов мощности от напряжения не изме- яется, а происходит только смещение ее в сторону более высоких напря- кений. В одной из следующих статей будет показано, что это явление вязано с изменением состава газа при образовании озона. В связи с этим

интересно отметить, что максимальные значения коэффициентов мощности не изменяются при изменении скорости протока газа, что соответствует выводам, сделанным выше на основании уравнения (8). С этим выводом согласуются также данные по определению коэффициентов мощности в озонаторе с величиной разрядного промежутка 4,2 *мм*, полученные при различных давлениях (см. Примечание к табл. 1).

Сравнение экспериментальных значений коэффициентов мощности с рассчитанными по уравнению (3) показывает, что хорошее совпадение наблюдается только при сравнительно больших напряжениях, превышающих $V_{\text{макс}}$. Это можно видеть из графиков зависимости коэффициентов мощности различных озонаторов при скорости протока кислорода 30 *л/час* (рис. 3). Экспериментальные значения нанесены на графиках в виде точек. Пунктирные кривые соответствуют значениям коэффициентов мощности, рассчитанным по уравнению (3). При сравнительно низких напряжениях (близких к $V_{\text{н}}$) экспериментальные точки систематически ложатся ниже рассчитанных кривых. Эти отклонения обусловлены причинами, которые вызывали аналогичное отклонение при расчете вольтамперных характеристик и мощности озонаторов и на которые мы уже указывали ранее [7, 8]. При расчете коэффициентов мощности с учетом этих осложнений (на этом расчете мы остановимся подробнее в одной из следующих статей) получаются кривые, изображенные на графике сплошными линиями. Как видно, в этом случае получается хорошее совпадение с экспериментальными данными во всем интервале изменения напряжения. Общий характер изменения приведенных на графике кривых в зависимости от напряжения и величины разрядного промежутка соответствует рассмотренным выше закономерностям. Следует еще только добавить, что при увеличении разрядного промежутка увеличивается не только максимальное значение коэффициента мощности. Увеличение разрядного промежутка приводит также к повышению коэффициентов мощности при постоянном напряжении, пока это напряжение остается больше $V_{\text{макс}}$, увеличивающегося вместе с разрядным промежутком.

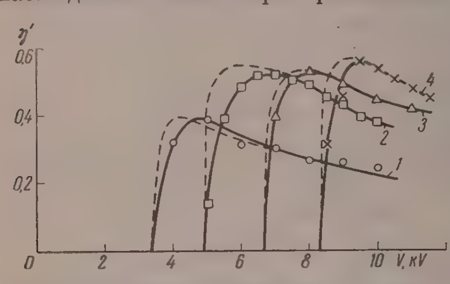


Рис. 3. Зависимость коэффициентов мощности η' от напряжения для озонаторов с различной величиной разрядного промежутка

Выводы

1. Выведены уравнения для расчета коэффициента мощности озонаторов, и показана его зависимость от различных параметров.

2. Определены условия получения максимального значения коэффициента мощности. Показано, что максимальное значение коэффициента не зависит от свойств газа, находящегося в озонаторе, а зависит только от отношения емкостей разрядного промежутка и барьеров.

3. Произведено экспериментальное определение коэффициентов мощности для озонаторов с различной величиной разрядного промежутка в широком интервале изменения напряжения и скорости протока кислорода.

4. Показано хорошее согласие экспериментальных результатов с теоретическими расчетами.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
27.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

W. E w e l l, Amer. J. Sci,. 22, 368, 1906.
W a r b u r g, L. L e i t h a u s e r, Ann. Physik, 28, 1, 1909.
ernst, Wied. Ann., 57, 212, 1896.
S u s z, E. B r i n e r, Arch. Jen., 46, 155, 1929.
B e c k e r, Wiss. Veröff. Siemens Konz., 1, 76, 1920.
. М. Е м е л ь я н о в, Ю. В. Ф и л и п п о в, Ж. физ. химии, 31, 1628, 1957.
. М. Е м е л ь я н о в, Ю. В. Ф и л и п п о в, Ж. физ. химии, 33, 1042, 1959.
. В. Ф и л и п п о в, Ю. М. Е м е л ь я н о в, Ж. физ. химии, 32, 2817, 1958.
. В. Ф и л и п п о в, Ю. М. Е м е л ь я н о в, Ж. физ. химии, 31, 896, 1957.

ELECTRICAL THEORY OF OZONIZERS. V. CONCERNING THE POWER COEFFICIENT OF OZONIZERS

Yu. V. Filippov and *Yu. M. Emelyanov (Moscow)*

S u m m a r y

Equations have been derived for calculating the power coefficient of ozonizers and dependence of the coefficient upon different parameters has been shown. Conditions been determined under which maximum value of the power coefficient is obtained. maximum value of the coefficient has been shown to be independent of the properties ne gas in the ozonizer, depending only on the ratio of the discharge capacities of the and barriers.

Experimental determination has been made of the power coefficients of ozonizers different discharge gaps over a wide range of potentials and rates of flow of oxygen. experimental results have been shown to coincide well with the theoretical calculations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII *1959* *№*

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОПОЛИРОВОЧН ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ МАЛЫХ ПЛОТНОСТЯХ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГ ТОКА

Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев и О. И. Авдеева

Ранее [1, 2] нами были описаны специфические случаи анодного ра творения металлов в фосфорнохромовых электролитах при малых плотн стях поляризующего тока. В настоящей статье рассматривается случа поведения алюминия в электрополировочном электролите при его ано ном растворении.

Специфическая особенность поведения алюминия в интересующих н условиях заключается прежде всего в высоком выходе металла при ано ном растворении при расчете на Al^{3+}, превышающем 100%. Особенно бол ших значений выход достигает при плотности тока ниже 1 А/*дм*². Кро того, в последнем случае поверхность растворяющегося образца приобр тает особую структуру, образование которой может быть связано с вт ричным выделением металла.

Следует ожидать, что рассматриваемый случай анодного растворен металла может быть связан с явлением отрицательного разностного э фекта [3] и имеет в своей основе образование ионов низшей валентнос (против обычной) с последующим их превращением под влиянием комп нентов электролита или условий электролиза [4].

Экспериментальная часть

Изучалось анодное поведение образцов из алюминия марки АОО электрополировочном электролите состава: H_3PO_4 — 65%, CrO_3 —17,5 H_2O — 17,5% [5]. Определялся анодный выход металла по току пут взвешивания образцов до и после эле тролиза. Образцы приготовлялись к из поликристаллического металла (х лоднокатаного или отожженного), т и из монокристаллов, полученных р кристаллизацией.

Опыты проводились в закрытом эле тролизере, снабженном обратным хол дильником. Анодная и катодная зо разделялись пористой перегородко В анодной зоне находился электроп лировочный электролит, в катодной фосфорная кислота (15,6 *N*). Като были из нержавеющей стали.

Результаты определения анодно выхода металла по току представле в табл. 1.

Таблица 1

Анодный выход аллюминия по току в электрополировочном электролите

Анод	Плотность тока, А/*дм*²	Ампер-часы	Выход, %
Холоднокатаный	0,1	0,14	162
	50	0,14	101
	90	0,14	101
Отожженный	0,1	0,14	162
	50	0,14	101
	90	0,14	101
Монокристалл	0,1	0,14	162

В приведенных результатах обращает внимание отсутствие влиян структуры поверхности образца на выход по току. При малых плотн стях тока он во всех случаях одинаково высок. При больших плотн стях тока выход немного больше 100%.

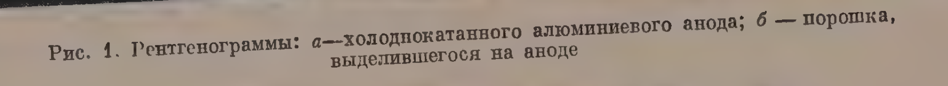


Рис. 1. Рентгенограммы: *а*—холоднокатанного алюминиевого анода; *б* — порошка, выделившегося на аноде

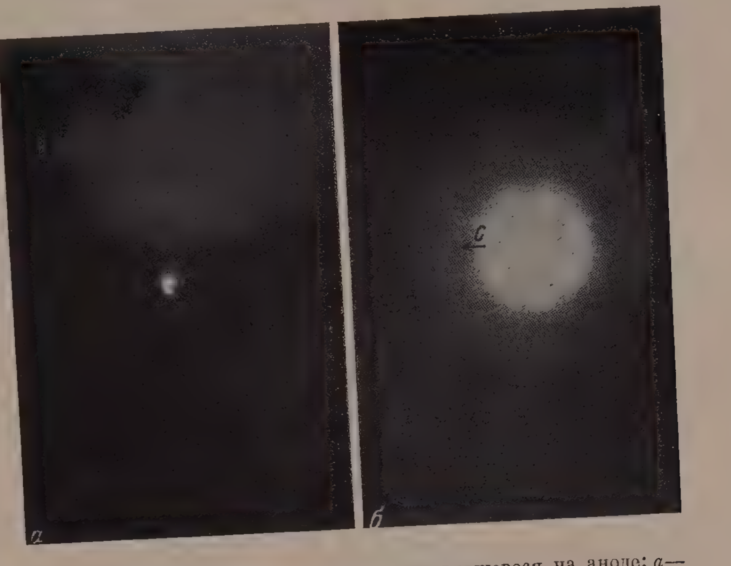


Рис. 2. Электронограммы порошка, выделившегося на аноде: *а*— снято на отражение; *б* — снято на прохождение (*c* — линия, отвечающая окисиалюминия)

Исследование электролита анодной зоны показало, что в результате ктролиза в нем образуется трехвалентный хром. Количественные дан- приведены в табл. 2.

З процессе анодного растворения в электрополировочном электролите малых плотностях поляризующего тока исходная поверхность алю- иевого образца существенно яет свою структуру. Внеш- образом это проявляется в азовании высокодисперсного ошка темно-серого цвета, ко- ый легко стирается с поверх- ти, представляющей компакт- й блестящий металл.

Рентгено- и электронографи- кое исследование порошка* казало, что он представ- т собой кристаллический, сокодисперсный алюминий, тицы которого покрыты тон- м слоем гидроокиси. На . 1 представлены рентге- граммы холоднокатаного алю- ниевого анода (*а*) и выделившегося на аноде порошка (*б*).

Таблица 2

Изменение состава электрополировочного электролита при анодном растворении аллюминия

Анод	Плотность тока, $A/дм^2$	Количество Cr^{3+} в пересчете на Cr_2O_3, вес. %	Рассчитанная валентность алюминия
Холоднокатаный	0,1	0,13	1,19
	50	0,07	1,50
Отожженный	0,1	0,13	1,22
Монокристалл	0,1	0,14	1,22

На рис. 2 представлены электронограммы того же порошка, снятые отражение (*а*) и на прохождение (*б*).

Тот факт, что линия, отвечающая гидроокиси алюминия, обнаружи- ется только при съемке на прохождение, дает основание считать, что дельные частицы алюминия покрыты очень тонким слоем гидроокиси, торая обнаруживается только при значительной толщине осадка.

Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют считать, что анодное растворение юминия в электрополировочном электролите (окислительная среда) про- кает с частичным образованием ионов низшей валентности. Образо- вшиеся одновалентные ионы алюминия восстанавливают шестивалент- ый хром до трехвалентного, при этом сами окисляются до устойчивого рехвалентного состояния. Окисление ионов одновалентного алюминия зможно также и за счет молекул воды. Кроме того, следует, очевидно, опустить возможность реакции диспропорционирования $3Al^{+} \rightarrow Al^{3+} + 2Al$.

Исследование поведения алюминия в окислительных условиях про- олжается прежде всего в отношении возможного механизма разност- ого эффекта на этом металле.

Выводы

1. Анодное растворение алюминия в электролите, содержащем окис- итель, при низких плотностях тока происходит с высоким выходом по оку (162%). На поверхности анода образуется дисперсный осадок, со- тоящий из алюминия и его гидроокиси.

2. Высокий анодный выход алюминия связан с частичным переходом о в раствор в виде одновалентных ионов, которые немедленно частично испропорционируют, образуя металл и трехвалентный ион, а частично кисляются в околоанодной зоне шестивалентным хромом.

Казанский филиал Академии наук СССР
Химический институт

Поступила
27.I.1958

* Выполнено в лаборатории физико-химических методов исследования Химическо- о института Казанского филиала АН СССР Ю. И. Созиным и В. А. Христофоровым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев, Г. А. Горбачук, До
АН СССР, 108, 299, 1956.
2. О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев, И
Казанского фил. АН СССР, сер. хим. н., 3, 119, 1957.
3. Д. В. Кокоулина, П. Н. Кабанов, Докл. АН СССР, 112, 692, 1957.
4. E. Raijola, A. W. Davidson, J. Amer Chem. Soc., 78, 556, 1956.
5. О. И. Авдеева, Г. С. Воздвиженский, Изв. Казанск. фил. АН СС
сер. хим. н., 3, 95, 1957.

ANODIC BEHAVIOR OF ALUMINUM IN AN ELECTROPOLISHING ELECTROLYTE AT SMALL POLARIZING CURRENT DENSITIES

G. S. Vozdvizhenskiĭ, *V. A. Dmitriev* and *O. A. Avdeeva (Kazan')*

Summary

The low current density anodic dissolution of aluminum in an electrolyte contain an oxidant takes place with high current efficiency (162%). A disperse depo consisting of aluminum and its hydroxide is formed on the anodic surface. The high a dic efficiency of aluminum is associated with its partial transition into solution in form of univalent ions, part of which immediately disproportionates to form the me and trivalent ion, and part is oxidized in the vicinity of the anode by hexaval chromium.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 8

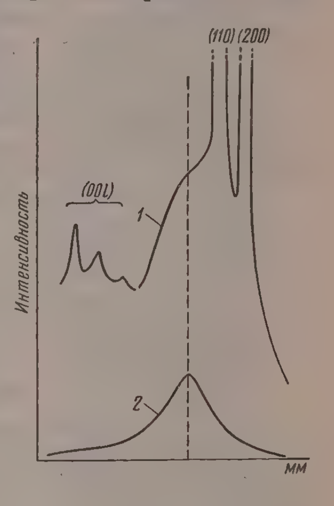
АМОРФНАЯ ФАЗА В *н*-ПАРАФИНАХ

Ю. В. Мнюх

Известно, что для структуры полимеров характерно присутствие в ном и том же образце областей, обладающих самой различной степенью рядка в расположении молекул. На рентгенограммах полимеров часто жно найти рассеяние как от областей строгого трехмерного порядка, к и от областей с меньшим порядком, вплоть до вполне аморфных.

В частности, на рентгенограммах полиэтилена наблюдается картина кидкостного типа»— аморфное кольцо, характерное для расплавленного лиэтилена, существующее наряду с рефлексми, образованными его кристаллической шеткой [1]. Вопрос о структуре аморфной сти полимеров и сопряжении ее с кристалтческой частью в настоящее время остается це неразрешенным.

Нами выяснено, что картину, аналогичую наблюдаемой в полиэтилене, можно обнаужить и на рентгенограммах *н*-парафинов.



На рисунке приведены кривые, полученые микрофотометрированием порошковой ентгенограммы *н*-парафина C_{30} (кривая *1*) и эго же образца, снятого при температуре ыше температуры плавления (кривая *2*). ентгенограммы были получены на K_α-изучении Cu монохроматизированном отражеием от кристалла пентаэритрита. Наличие структуре, в основном кристаллической, ебольшого количества аморфной фазы (груая оценка дает ~5%) не вызывает сомнения.

Очевидно, что подробное исследование этого явления представляет емалый интерес, так как поможет пролить свет на важный вопрос, свяанный со строением полимеров. Предварительные исследования покаали, что аморфное кольцо «жидкостного» типа проявляется на рентгенораммах как в случае обработки его способом «закалки», когда образец начала расплавляется, а затем быстро погружается в жидкий азот, так при кристаллизации его из раствора. Аморфная фаза была нами найена также в парафине C_{32}. Оба исследованных парафина были синтетиеского происхождения и имели чистоту выше 99%.

Автор благодарит проф. А. И. Китайгородского за обсуждение полуенного результата.

Выводы

В *н*-парафинах обнаружена аморфная фаза «жидкостного» типа, которая ранее считалась характерной только для высокополимеров.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений

Поступила
31.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, М., 1952, стр. 226.

AMOROUS PHASE OF *n*-PARAFFINS

Yu. V. Mnyukh (Moscow)

Summary

A «liquid» type of amorphous phase has been revealed in *n*-paraffins that had previously been considered as characteristic only of high polymers.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

СИСТЕМА КАЛИЙ — ТАЛЛИЙ

М. Ф. Лантратов и Е. В. Царенко

Целью настоящего исследования явилось изучение термодинамиче ских свойств жидких металлических растворов калий — таллий. Пр исследовании был использован метод э.д.с.

Диаграмма состояния системы калий — таллий характеризуется на личием в твердом состоянии двух металлических соединений: соедине ния KTl, плавящегося конгруентно при 335° С, и соединения K_2Tl с тем пературой ингонгруентного плавления 240° С [1].

Термодинамические свойства жидких растворов калий — таллий вы числялись из значений э.д.с. концентрационных цепей.

Калий | электролит с ионами калия | калий (N_K) — таллий (N_{Tl}), где N_K и N_{Tl} — атомные доли компонентов раствора.

В качестве электролита использовалось стекло, содержащее окис калия. Применение стекла для этих целей описано в ряде работ [2—10 по исследованию других металлических систем.

Экспериментальная часть

Конструкция измерительной ячейки была в основном такой же, как и в работа [2, 3, 11]. Ячейка состояла из длинной (250—300 *мм*) широкой пробирки *1* (рис. 1 внутренней узкой пробирки *2* и короткой пробирки *3*. Пробирки *1* и *3* изготовлялись и тугоплавкого стекла. Внутренняя пробирка *2*, выполнявшая роль электролита, был сделана из стекла 3С-5 К, содержащего 68% SiO_2, 29% B_2O_3, 3% Al_2O_3, 4% Na_2O 5% K_2O. В пробирку *3* помещался чистый калий, а в пробирку *2* — сплав калия опр деленного состава. Широкая пробирка имела отросток *4*, посредством которого про странство ячейки соединялось с вакуумным насосом или с системой питания чисты аргоном. Узкая пробирка имела отверстие *5*. В качестве токоотводов *6* служили желе ные проволоки, пропущенные через резиновые пробки. Измерительная ячейка поме щалась в электрическую цепь сопротивления, представляющую собой алюминиевы блок *9* с намотанной на нем нихромовой проволокой. Температура измерялась пр помощи хромель-алюминиевой термопары *10*, соединенной с потенциометром ПП. Дл измерения э. д. с. служил потенциометр ППТВ-1, в качестве нуль-прибора использо вался зеркальный гальванометр с чувствительностью $1 \cdot 10^{-9}$ А. Воспроизводимость р зультатов при прямом и обратном ходе по температуре лежала в пределах $\pm 0{,}2$ mV *.

При выполнении работы были применены металлы высокой чистоты. Металлически таллий освобождался от окислов и механических загрязнений двукратным пропуска нием через тонкий капилляр в атмосфере аргона. Металлический калий подвергало фильтрации через стеклянный фильтр № 3 в атмосфере аргона и вводился через капи ляр в тонкую стеклянную ампулу [3, 12]. После заполнения калием ампулы запаив лись. Все опыты производились в атмосфере тщательно очищенного аргона. Внутр ячейки поддерживалось избыточное давление аргона в 20 *мм* рт. ст.

Приготовление сплавов калий — таллий производилось в пробирке *2* путем см шения навесок таллия и калия. Так как образование сплава сопровождается выдел нием большого количества тепла, то необходимо соблюдать предосторожности; в проти ном случае происходит растрескивание пробирки. По-видимому, поэтому в рабо [10] измерения в системе калий — таллий оказались невозможными. Сплав ново состава получался путем добавки к данному сплаву определенного количества талли или взятием новых навесок. В каждом опыте производилось не более одной-двух доб вок.

---

* Измерения производились в интервале 475—550° С, исследованием охваче область концентраций от 12,6 до 95 ат. % таллия. Всего исследовано 30 состав сплавов.

Значения э.д.с. цепей калий | стекло—сплав | калия с таллием приведены табл. 1; э.д.с. в интервале 475—525° С линейно зависит от температуры.

Результаты измерения использованы для вычисления парциальных личин калия и таллия, а также для вычисления соответствующих интегльных значений. В табл. 2 представлены основные термодинамичеие данные для жидких растворов калий — таллий при 525° С. Привенные в табл. 2 данные соответствуют целым значениям атомной доли лия и получены графической интерполяей плавных кривых, вычерченных по эксриментальным данным.

Для расчета активности калия a_K было пользовано основное термодинамическое отношение: $nFE = -RT \ln a_K$, откуда слеует, что $\lg a_K = -\frac{5040}{T} E$. За стандартное стояние принималось состояние чистого идкого калия при той же температуре.

Парциальные молярные свободная энерия $\Delta\overline{F}_K$ и свободная избыточная энергия $\overline{F}^*_K$ калия вычислялись по уравнениям:

$$\Delta\overline{F}_K = -23060\ E = 4{,}576\,T\ \lg a_K,$$

$$\Delta\overline{F}^*_K = -4{,}576\ T \lg \gamma_K, \text{ где } \gamma_K = \frac{a_K}{N_K}.$$

Парциальная молярная энтропия смешеия $(\Delta\overline{S}_K)$ равна

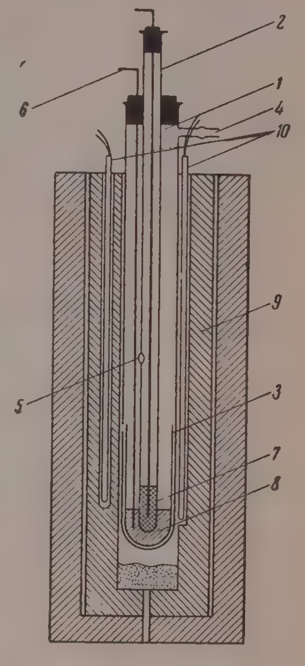
$$\Delta\overline{S}_K = 23060\ dE/dt,$$

соответствующие значения избыточной париальной молярной энтропии смешения вычислялись по уравнению:

$$\Delta\overline{S}^* = \Delta\overline{S}_K + 4{,}576 \lg N_K.$$

Для вычисления парциальной молярной еплоты смешения использовалось соотношеие:

$$\Delta\overline{H}_K = \Delta\overline{F}_K + T\Delta\overline{S}_K.$$



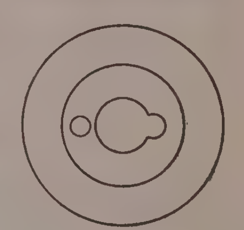


Рис. 1. Измерительная ячейка

Интегральные значения молярных свободой энергии ΔF, свободной избыточной энерии ΔF^*, избыточной энтропии смешения ΔS^* и теплоты смешения ΔH рассчитываись, исходя из уравнения

$$\Delta G = (1 - N_K) \int\limits_0^{N_K} \frac{\Delta\overline{G}_K}{(1-N_K)^2}\, dN_K,$$

де $\Delta\overline{G}_K$ — любая парциальная термодинамическая функция состояния.

Термодинамические данные для таллия получены путем графического нтегрирования по уравнению Гиббса — Дюгема:

$$\lg \gamma_{Tl} = \int\limits_0^{N_K} \frac{N_K}{N_{Tl}}\, d\lg \gamma_K.$$

Таблица 1

Электродвижущая сила концентрационных цепей: K | стекло | K — Tl при 525—475° C различном составе сплава

Состав сплава, N_K	э. д. с., mV			Состав сплава N_K	э. д. с. mV			Состав сплава, N_K	э. д. с., mV		
	525°	500°	475°		525°	500°	475°		525°	500°	475°
0,05	510	—	—	0,30	210,8			0,50	68,1	68,1	68,
0,05	515	—	—	0,308	198	199	200,0	0,55	55,3	55,1	55
0,15	360	363	366	0,33	176	174	172	0,60	38	37,9	37,
0,15	347	347	347	0,35	162,5	165	167,5	0,6514	30	—	—
0,20	325	—	—	0,35	167,3	164,9	162,5	0,674	25,5	—	—
0,25	253	254,8	256,6	0,35	170,5	173	175,5	0,75	14,0	12,3	10,
0,25	250,5	251,5	252,5	0,3523	171	—	—	0,75	16,2	14,6	13
0,254	265,0	266,0	267,0	0,40	114,2	114,6	115	0,759	14,2	—	—
0,30	220	228	236	0,40	122,3	121,2	120,2	0,85	10,5	9,7	9,
0,30	200,5	201	201,5	0,43	96	96,2	96,5	0.874	6,0	5,8	5,
0,30	221	228	235	0,45	90,8	90,5	90,2				

Таблица 2

Термодинамические данные системы K — Tl при 525°C

	Атомная доля калия N_K								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Delta\bar{F}_K$	—9801	—7328	—4900	—2736	—1625	—944	—486	—260	—108
$\Delta\bar{F}_K^*$	—6149	—4776	—2991	—1283	—526	—133	+79,6	+93,8	+59,
a_K	0,00201	0,0098	0,0454	0,178	0,3588	0,5513	0,7360	0,8487	0,9341
γ_K	0,0201	0,0491	0,1515	0,445	0,7175	0,9188	1,0514	1,0608	1,037
ΔF	—1179	—2014	—2513	—2682	—2587	—2318	—1908	—1383	—778
ΔF^*	—709	—1206	—1426	—1511	—1404	—1179	—884	—562	—272
$\Delta\bar{F}_{Tl}$	—221	—685	—1490	—2643	—3550	—4380	—5226	—5875	—681
$\Delta\bar{F}^*_{Tl}$	—53	—331	—924	—1832	—2450	—2927	—3320	—3323	—315
a_{Tl}	0,870	0,649	0,3916	0,1888	0,1065	0,0631	0,0370	0,0457	0,0136
γ_{Tl}	0,966	0,811	0,558	0,315	0,213	0,158	0,123	0,123	0,136
$\Delta\bar{S}_K$	—4,86	—3,20	—1,62	—0,36	1,05	1,82	1,84	0,72	0,08
ΔS	—0,594	—0,968	—1,14	—1,10	—0,87	—0,38	0,19	0,53	0,40
$\Delta\bar{S}_K^*$	—9,43	—6,40	—4,01	—2,18	—0,32	0,81	1,13	0,28	—0,1
ΔS^*	—1,24	1,96	—2,35	—2,44	—2,24	—1,72	1,02	—0,46	—0,2
ΔH	—1650	2790	—3420	—3560	—3280	—2620	—1760	—960	—462

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены изотермы активности и коэффициенты акти[в]ности калия и таллия при 525° C. Активность калия сложно зависит [о]т состава. Для растворов, содержащих от 0 до 25 ат.% таллия, наблю[]дается положительное отклонение от закона Рауля, а для сплавов, содер[]жащих таллия более 25 ат.%,— большое отрицательное отклонени[е]. Соответственно сложный ход имеют и изотермы коэффициента активно[]сти калия. Для сплавов, богатых калием ($N_K > 0,75$), коэффициент акти[в]ности больше единицы, а для сплавов, бедных калием (от $N_K = 0,75$ [и] меньше), он значительно меньше единицы. С другой стороны, изотерм[а] активности таллия расположена полностью ниже прямой идеально[го] поведения. С понижением температуры отклонения от закона Рауля ув[е]личиваются.

Такое поведение жидких растворов калий — таллий связано с сильны[м] взаимодействием компонентов между собой, приводящим к образовани[ю] в растворе структурных групп металлических соединений.

На рис. 3 приведены кривые интегральных молярных свободной энер[]гии ΔF, избыточной свободной энергии ΔF^*, избыточной энтропии см[е]

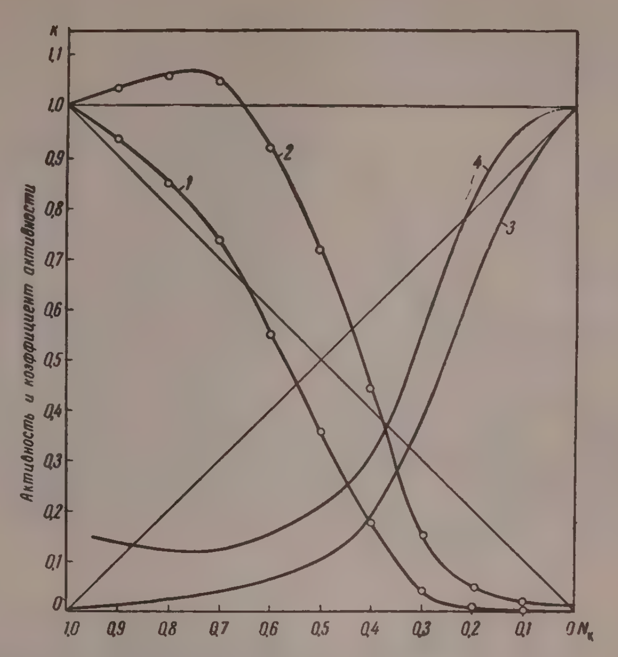


Рис. 2. Изотермы активности и коэффициента активности калия и таллия при 525° С: *1* — активность калия; *2*—коэффициент активности калия; *3* — активность таллия; *4* — коэффициент активности таллия

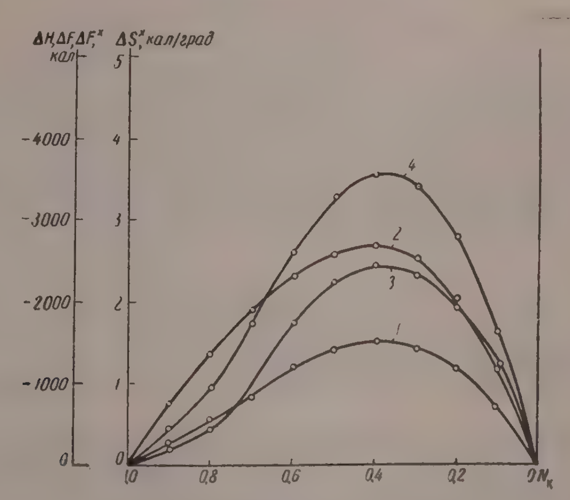


Рис. 3. Интегральные значения системы калий — таллий: *1* — молярная избыточная свободная энергия; *2* — молярная свободная энергия; *3* — молярная избыточная энтропия смешения; *4* — молярная теплота смешения

шения ΔS^* и теплоты смешения ΔH. Все кривые имеют весьма чет[кий] экстремум при $N_K = 0,4$. Максимальные значения термодинамичес[ких] величин соответственно равны: ΔH —3560 *кал*, ΔF —2680 *кал*, ΔF[*] 1510 *кал* и ΔS^*—2,44 *кал/град*. Из рис. 3 видно, что величины теп[лоты] смешения для всех составов больше соответствующих значений избыт[оч]ной свободной энергии. В силу эт[ого] растворы калий — таллий не мо[гут] быть отнесены к числу так назы[ва]емых «регулярных» растворов [1], для которых парциальная моляр[ная] теплота смешения $\Delta\overline{H}_K$ принимае[тся] равной при всех составах велич[ине] парциальной молярной избыточ[ной] свободной энергии $\Delta\overline{F}^*$, т. е. $\Delta\overline{H}_K = RT\ln\gamma_K$.

На рис. 4 представлены кри[вые] парциальных и интегральных зна[че]ний молярной энтропии смешени[я в] системе калий — таллий. Парциа[ль]ная молярная энтропия смешен[ия] $\Delta\overline{S}_K$ резко уменьшается, начина[я с]

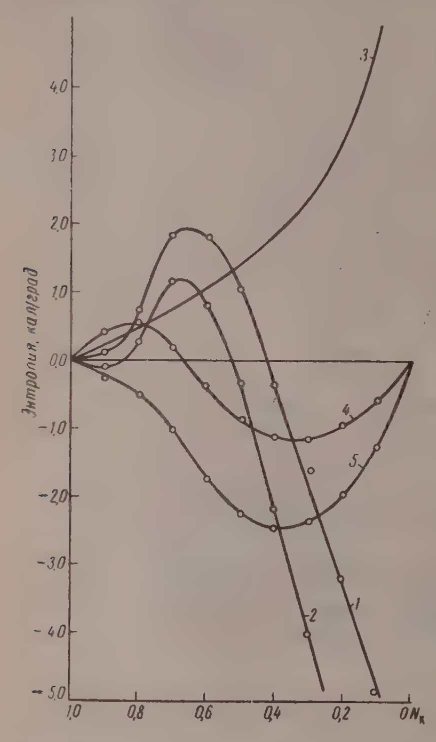


Рис. 4. Парциальные и интегральные э[нт]ропии смешения в системе K — Tl : *1* — парциальная молярная энтропия смешен[ия] калия; *2* — парциальная молярная изб[ы]точная энтропия смешения калия; *3* — и[де]альное значение парциальной моляр[ной] энтропии смешения; *4* — интегральная [мо]лярная энтропия смешения; *5* — интегра[ль]ная молярная избыточная энтропия сме[ше]ния

составов, содержащих 33 ат.% таллия и более, т. е. с области состав[ов], отвечающих образованию соединения K_2Tl. Соответственно изменяет[ся] и парциальная молярная избыточная энтропия смешения $\Delta\overline{S}^*$. Следу[ет] отметить, что $\Delta\overline{S}_K{}^*$ не равна $\Delta\overline{S}_{ид.}$ во всей области исследованных сост[а]вов. Это подтверждает вывод, что растворы K — Tl не могут быть ото[ж]дествлены с поведением регулярных растворов.

Выводы

1. Измерены э.д.с. концентрационных цепей K |стекло| K — Tl д[ля] растворов, содержащих от 12,6 до 95 ат. % таллия, и в интервале 475[—] 525° С.

2. Вычислены для исследованных растворов значения активност[и], коэффициента активности, парциальных молярных свободной энергии [и] избыточной свободной энергии калия и таллия при 525° С. Рассчитан[ы] интегральные значения молярных свободной энергии, избыточной свобо[д]ной энергии, энтропии смешения, избыточной энтропии смешения и те[п]лоты смешения.

3. В системе наблюдаются значительные отрицательные отклонен[ия] от идеальных законов, увеличивающиеся с понижением температур[ы]. Такое поведение связано с сильным взаимодействием компонент[ов] раствора.

. Экстремальные значения интегральных кривых лежат при N_K = 4. Смещение экстремума в этой системе от состава наиболее прочного инения K — Tl связано, по-видимому, с существованием в жидком ве наряду с соединением K — Tl более богатых таллием соединений.

Ленинградский электротехнический институт им. В. И. Ульянова (Ленина)

Поступила 31.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

I. С. Курнаков, Н. А. Пушин, Z. anorgan. Chem., 30, 86, 1902.
. М. Скобец, Н. Н. Кавецкий, Ж. общ. химии, 10, 1858, 1940.
K. Hauffe, Z. Elektrochem., 46, 348, 1940.
). Kubaschewski, O. Hachler, Z. Elektrochem., 52, 170, 1948.
. Wagner, G. Engelhardt, Z. phys. Chem. (A), 159, 241, 1932.
A. Wachter, J. Amer. Chem. Soc., 54, 4609, 1932.
A. L. Vierk, Z. Elektrochem., 54, 436, 1950.
. Hildebrandt, J. Sharma, J. Amer. Chem. Soc., 51, 462, 1929.
. Hauffe, A. L. Vierk, Z. Elektrochem., 53, 151, 1949.
A. L. Vierk, K. Hauffe, Z. Elektrochem., 54, 383, 1950.
A. Г. Морачевский, Ж. прикл. химии, 30, 1239, 1957.
A. Ф. Алабышев, А. Г. Морачевский, Ж. неорган. химии, 2, 669, 1957.
Э. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, Москва, 1954.

STUDIES ON THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID METALLIC SOLUTIONS

THE SYSTEM POTASSIUM — THALLIUM

M. F. Lantratov and *E. V. Tsarenko (Leningrad)*

Summary

The emf of the concentration cells K/glass/K—Tl has been measured over the range —525° C for 12.6 to 95 atomic% thallium solutions.

For these solutions the values at 525° C have been calculated of the activities, activity ficients, partial molar free energies and the excess free energies of potassium and thal- n. The integral molar free energy, excess free energy, entropy of mixing, excess ent- y of mixing and the heat of mixing, have also been computed.

The system showed considerable negative deviations from the ideal laws, increasing h decrease in temperature. This behavior is connected with the strong interaction be- en the solution components.

The extremal values of the integral curves are at $N_k = 0.4$. The shift of the extremal this system from the composition of the most stable K — Tl compound is evidently nected with the existence in the melt besides K—Tl compounds also of Tl enriched mpounds

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТИ В СИСТЕМЕ ТИТАН—КРЕМНИЙ

Ю. М. Голутвин

Термохимическое изучение силицидов титана способствует заполн... нию пробелов в мало изученной термохимии силицидов и получени... данных, необходимых для термодинамических расчетов поведения таки... технически важных материалов, какими являются сплавы титана. Жар... упорность и химическая стойкость сплавов титана с кремнием испол... зуются в ряде областей современной техники [1].

Стандартные теплоты образования силицидов титана $TiSi_2$ TiSi и Ti_5Si_3 измерены нами ранее [2]; в настоящей работе приводятся резул... таты измерений теплосодержания при высоких температурах силицид... титана и металлического титана, для которого в термохимических спр... вочниках [3—5] имеются лишь ограниченные и противоречивые данны...

Экспериментальная часть

Теплосодержания определялись по методу «смешения» [6] в массивном металлич... ском калориметре. Блок калориметра, весом около 10 *кг*, изготовленный из нержавеющ... стали [6], был снабжен захлопывающейся крышкой и медным термометром сопроти... ления (6 *м* медной эмалированной проволоки сечением 0,05 *мм* с сопротивлением око... 50 Ω). Возможность применения медных термометров сопротивления рассмотрена в р... боте [7]. Проволока навивалась на поверхность блока бифилярно между двумя слоя... папиросной бумаги, пропитанной бакелитом. Снаружи блок с термометром оберт... вался тонкой латунной фольгой. Рабочий ток термометра сопротивления составл... около 0,3 *mA*. Блок покоился на пластмассовой подставке внутри латунной оболочк... погруженной в ультратермостат, температура воды в котором поддерживалась равн... 25 ± 0,005° С.

Над оболочкой, снабженной водяной заслонкой, помещалась вертикальная н... гревательная печь со вставленной в нее массивной трубкой из жароупорной стал... необходимой для выравнивания температуры по высоте печи. Конструкция оболочк... предусматривала герметическое и теплоизолирующее соединение оболочки с печь... позволявшее заполнять систему инертным газом. Печь закрывалась керамиковой пр... кой, к которой на платиновой нити подвешивалась платиновая ампула весом около 1... (изделие № 400 ГОСТ 6563-53), содержавшая исследуемое вещество. Температура амп... лы измерялась Pt—Pt—Rh термопарой, помещенной рядом с ампулой.

Изменение сопротивления термометра блока измерялось по потенциометрическ... схеме с использованием низкоомного потенциометра ППТН-1 с зеркальным гальван... метром М-21/4. Для исключения паразитных э. д. с. все измерения с термометром с... противления производились при переключении направления тока в цепях термомет... и потенциометра и усреднении полученных показаний; э. д. с. термопары нагревател... ной печи измерялась при переключении направления тока в цепи потенциометра.

Был принят следующий порядок проведения эксперимента. За 30—40 мин. до н... чала опыта в нагревательную печь с установившейся температурой подвешивала... платиновая ампула. Для смягчения удара при падении ампулы в блок в углублени... последнего насыпалось 5,0 *г* прокаленного кварцевого песка.

В качестве функции температуры использ валось относительное сопротивлени... $R = l_x / l_{ст}$, т. е. отношение падения напряжения на термометре l_x к падени... напряжения на стандартном сопротивлении из манганина $l_{ст}$.

Измерения сопротивления термометра R производились через 10—15-минутны... промежутки времени и продолжались в течение часа до момента сбрасывания амп... лы в блок калориметра, после чего отсчеты продолжались еще в течение тр... часов. Из значений R, отсчитанных после сбрасывания ампулы, вычиталась вел... чина $R_{равн}$ (относительное сопротивление термометра, отвечающее температу...

невесия бл ка и оболочки), и производилась линейная экстраполяция логарифм разностей ($R - R_{равн}$) к моменту сбрасывания ампулы в блок, что давало возможность получить значение сопротивления $R_{кон}$, отвечающее отсутствию теплообмена между блоком и окружающей средой после сбрасывания ампулы. Разность $= R_{кон} - R_{нач}$ принималась в качестве меры подъема температуры блока, исправленного на теплообмен [6].

Калибровка калориметра производилась по теплосодержанию синтетического корунда высокой чистоты, рекомендованному в качестве эталона [8—10].

Проводились две серии опытов — с пустой ампулой и с ампулой, содержавшей около 5 г корунда. В каждой серии опытов экстраполированные изменения относительного сопротивления термометра ΔR приводились к конечной температуре ампулы блока, равной точно 25° С, для чего использовались экстраполированные к 25° С

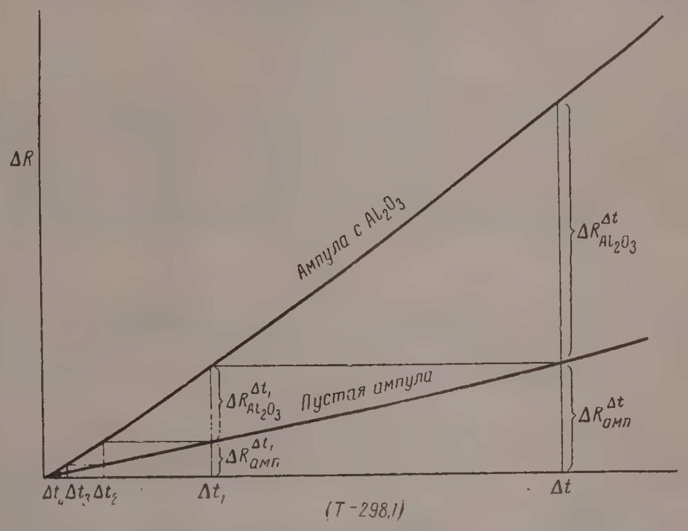


Рис. 1. Графический метод расчета теплосодержания платиновой ампулы

$\Delta t_{амп} = 0$) значения функции $\Delta R / \Delta t_{амп}$, где $\Delta t_{амп}$ — изменение температуры ампулы при охлаждении в блоке. Конечная температура блока и ампулы определялась в каждом опыте по величине $R_{кон}$ (соответствие значений R определенной температуре было установлено в предварительных опытах при помощи ртутного термометра).

Для расчета количества тепла, отданного ампулой с Al_2O_3 блоку, был разработан графический метод, основанный на методе последовательных приближений. Для двух серий опытов (с пустой ампулой и с ампулой, содержавшей Al_2O_3) строился общий график зависимости ΔR от перепада температур для ампулы $\Delta t = T - 298{,}1$, как это показано на рис. 1.

Изменение сопротивления термометра при нагреве блока за счет охлаждения в нем ампулы с Al_2O_3 на Δt градусов от температуры печи T до конечной температуры блока и ампулы 298,1° К можно представить в виде суммы $\Delta R^{\Delta t} = \Delta R^{\Delta t}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t}_{амп}$, где $\Delta R^{\Delta t}_{Al_2O_3}$ — нагрев блока за счет навески Al_2O_3, а $\Delta R^{\Delta t}_{амп}$ — нагрев блока за счет самой ампулы. Из рис. 1 далее следует:

$$\Delta R^{\Delta t}_{амп} = \Delta R^{\Delta t_1}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t_1}_{амп};$$
$$\Delta R^{\Delta t_1}_{амп} = \Delta R^{\Delta t_2}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t_2}_{амп};$$
$$\Delta R^{\Delta t_2}_{амп} = \Delta R^{\Delta t_3}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t_3}_{амп};$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ;$$
$$\Delta R^{\Delta t(n-1)}_{амп} = \Delta R^{\Delta t_n}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t_n}_{амп},$$

где Δt_1, Δt_2, ..., Δt_n — соответствующие перепады температуры ампулы, отсчитанные по графику. Суммируя вышенаписанные уравнения, получаем ряд:

$$\Delta R^{\Delta t} = \Delta R^{\Delta t}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t_1}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t_2}_{Al_2O_3} + \ldots + \Delta R^{\Delta t_n}_{Al_2O_3} + \Delta R^{\Delta t_n}_{амп}.$$

При достаточно большом числе членов ряда последним членом $\Delta R^{\Delta t_n}_{амп}$ можно пренебречь.

При помощи таблиц теплосодержания Al_2O_3 при различных температурах [8—10] подсчитывалось количество тепла, отвечающее каждому из членов вышенаписанного ряда, что давало выражение для полного количества тепла, отданного ампулой с Al_2O_3:

$$\Delta H^{\Delta t} = \Delta H^{\Delta t}_{Al_2O_3} + \Delta H^{\Delta t_1}_{Al_2O_3} + \Delta H^{\Delta t_2}_{Al_2O_3} + \ldots + \Delta H^{\Delta t_n}_{Al_2O_3}.$$

При использовании шести или семи членов ряда величина последнего члена не превосходила 0,1 *кал.* Таким путем была построена зависимость теплового эквивалента блока $W = \Delta H / \Delta R$ от подъема температуры блока ΔR. При помощи этой зависимости на основании результатов серии опытов с пустой ампулой были рассчитаны эффективные (с учетом потерь тепла во время падения) теплосодержания пустой ампулы в калориях.

В последующих опытах с силицидами и металлическим титаном для каждого из названных объектов использовалась новая ампула, эффективные теплосодержания которой определялись экспериментально. В каждом опыте из теплосодержания ампулы с навеской вычиталось теплосодержание пустой ампулы, что в результате давало теплосодержание навески.

Синтез и химический анализ силицидов титана проводились по методике, описанной ранее [2], фазовый состав силицидов контролировался рентгенографически [11]. Навески силицидов при измерениях теплосодержания составляли около 6 *г*.

Для предотвращения окисления силицидов шлиф пробки ампулы запаивался золотом при нагреве острым пламенем кислородной горелки, и опиливанием спая вес ампулы подгонялся к первоначальному. Учитывая незначительность количества золота, остававшегося в зазоре шлифа, а также близость удельных теплоемкостей платины и золота, специальной поправки на теплоемкость золота не вводилось.

Для силицидов Ti_5Si_3 и TiSi взаимодействие с платиной при выдержке в нагревательной печи ограничивалось образованием налета на внутренних стенках ампулы, при сохранении пластичности стенок. В случае наиболее богатого кремнием $TiSi_2$ последний из проводившихся опытов при температуре около 900° С привел к тому, что ампула целиком стала хрупкой.

По окончании опытов ампулы с силицидами вскрывались, и их содержимое анализировалось повторно. Результаты анализа силицидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав силицидов титана

Силицид	Состав						
	до опытов				после опытов		
	% Ti	% Si	Σ %	Атомная формула	% Ti	% Si	Σ %
$TiSi_2$	45,2	53,9	99,1	$TiSi_{2,036}$	44,7	52,9	97,6
TiSi	62,6	36,5	99,1	$TiSi_{0,994}$	61,8	35,2	97,0
Ti_5Si_3	73,5	25,6	99,1	$Ti_5Si_{2,970}$	72,3	24,3	96,6

Результаты измерений теплосодержаний силицидов при различных пературах приведены в табл. 2—4, там же произведено сопоставление периментальных значений $\Delta H^{T}_{298,1}$ с вычисленными по эмпиричсским авнениям и рассчитаны соответствующие отклонения.

Таблица 2

Теплосодержания $TiSi_2$ при различных температурах

$T - 298{,}1$	t, °C	$\Delta H^{T}_{298,1}$, кал/моль	$\Delta H^{T}_{298,1}$, вычисл.	Δ, кал	Δ, %
108,6	133,6	1522	1533	—11	—0,7
202,2	227,2	3031	3074	—43	—1,4
297,6	322,6	4832	4790	+42	+0,9
391,5	416,5	6574	6591	—17	—0,3
505,6	530,6	8943	8910	+33	+0,4
548,5	573,5	9935	9817	+118	+1,2
671,0	696,0	11880	12500	—620	—5,0
774,2	799,2	14210	14880	—670	—4,5
882,7	907,7	17980	17480	+500	+2,9

Таблица 3

Теплосодержания TiSi при различных температурах

$T - 298{,}1$	t, C	$\Delta H^{T}_{298,1}$, кал/моль	$\Delta H^{T}_{298,1}$, вычисл.	Δ, кал	Δ, %
79,5	104,5	628	602	+26	+4,1
213,7	238,7	1952	2060	—108	—5,5
337,0	362,0	3557	3628	—71	—2,0
515,4	540,4	6061	6075	—14	—0,2
587,0	612,0	7160	7092	+68	+1,0
660,4	685,4	8298	8148	+150	+1,8
672,4	697,4	8549	8322	+227	+2,7
724,0	749,0	9035	9072	—37	—0,4
834,4	859,4	10680	10691	—11	—0,1
855,8	880,8	10950	110 0	—60	—0,5
901,2	926,2	11960	11680	+280	+2,4
974,1	999,1	12640	12760	—120	—1,0
1038,0	1063,0	13800	13710	+90	+0,6
1054,0	1079,0	13630	13950	—320	—2,4

Таблица 4

Теплосодержание Ti_5Si_3 при различных температурах

$T - 298{,}1$	t, °C	$\Delta H^{T}_{298,1}$, кал/моль	$\Delta H^{T}_{298,1}$, вычисл.	Δ, кал	Δ, %
83,3	108,3	3387	3071	+316	+9,3
203,7	228,7	8480	8721	—251	—3,0
334,7	359,7	15580	15680	—100	—0,7
458,9	483,9	22640	22720	—80	—3,6
642,8	667,8	33300	33640	—340	—1,0
737,1	762,1	38670	39410	—740	—1,9
871,6	896,6	48640	47800	+840	+1,7

Теплосодержания могут быть выражены следующими уравнениями:

$$TiSi_2 : \Delta H^{T}_{298,1} = 14{,}94\,T + 4{,}16 \cdot 10^{-3} T^2 + $$

$$+ 0{,}455 \cdot 10^{6} T^{-1} - 6350 \text{ кал/моль } (298\text{—}1180^\circ \text{K}; \pm 1{,}9\%);$$

$$\text{TiSi: } \Delta H^{T}_{298,1} = 15{,}43\,T + 0{,}8832\cdot10^{6}T^{-1} -$$

$$- 7563 \text{ кал/моль } (298\text{—}1350°\,\text{K};\ \pm1{,}8\%);$$

$$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{: } \Delta H^{T}_{298,1} = 58{,}22\,T + 2{,}871\cdot10^{-3}T^{2} +$$

$$+ 2{,}646\cdot10^{6}T^{-1} - 26490 \text{ кал/моль } (298\text{—}1170°\,\text{K};\ \pm3{,}0\%).$$

Дифференцирование уравнений теплосодержаний приводит к уравне-ниям для температурных зависимостей теплоемкостей силицидов:

$$\text{TiSi}_2\text{: } C_p = 14{,}94 + 8{,}32\cdot10^{-3}T - 0{,}455\cdot10^{6}T^{-2} \text{ кал/моль град}; \quad (1$$

$$\text{TiSi: } C_p = 15{,}43 - 0{,}8832\cdot10^{6}T^{-2} \text{ кал/моль град}; \quad (2$$

$$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{: } C_p = 58{,}22 + 5{,}742\cdot10^{-3}T - 2{,}646\cdot10^{6}\cdot T^{-2} \text{ кал/моль град}. \quad (3$$

Теплосодержания и теплоемкости элементарного кремния изучалис в целом ряде работ, результаты которых сопоставлены в работе [12].

На основании данных последней работы температурная зависимост теплоемкости элементарного кремния может быть выражена уравнением

$$C_p = 5{,}551 + 0{,}8785\cdot10^{-3}T - 0{,}90737\cdot10^{5}T^{-2} \ (273\text{—}1508°\text{K}).$$

По температурной зависимости теплоемкости металлического титана термохимических справочниках [3, 4] приводятся значительно расходя щиеся между собой уравнения, рассчитанные из результатов измерени Нильсона и Петтерссона [13] и Егера, Розенбома и Фонтейна [14].

Поэтому, используя методику, применявшуюся для силицидов, нам были измерены теплосодержания металлического титана в интервал 298,1—1400 ° К.

Прутки йодидного титана высокой чистоты разрубались стальны зубилом на небольшие кусочки в соответствии с диаметром горловин ампулы. Навески титана, помещаемые в ампулу, составляли около 5 г Пробка ампулы золотом не запаивалась; для предотвращения взаимо действия титана с воздухом через оболочку калориметра и далее чере нагревательную печь пропускался слабый ток очищенного аргона, выхо дивший через зазор в керамиковой пробке нагревательной печи. Дл очистки аргон пропускался через щелочной раствор пирогаллола, осу шители с серной кислотой и силикагелем и, наконец, через кварцевую трубку с титановой губкой, нагретой до 1100° С.

Несмотря на принятые меры, во время опытов имело место незначи тельное окисление титана, по-видимому, связанное как с неполното очистки аргона, так и с проникновением воздуха в систему. Поэтому каждой навеской титана опыты продолжались до получения привеса н более 0,1 %, после чего навеска заменялась.

Указанное загрязнение титана газами практически не могло сказатьс на измерениях теплоемкости, проводимых с точностью ±2—3%, посколь ку теплоемкость в значительной мере является свойством аддитивным

При 882° С α-Ti, обладающий гексагональной плотно упакованно решеткой, переходит в β-Ti с кубической гранецентрированной решет кой. Известно, что в чистом титане β-фаза не закаливается даже при очен больших скоростях охлаждения, а газовые примеси не являются стаби лизаторами β-фазы [15—17], поэтому можно было не опасаться закалива ния β-Ti в процессе измерения теплосодержаний по методу смещения.

Результаты измерений теплосодержаний металлического титана приве дены в табл. 5, где они сопоставлены с данными, рассчитанными по эмпи рическим уравнениям.

Таблица 5

Теплосодержания металлического титана при различных температурах

$T - 298{,}1$	t, °C	$\Delta H^{T}_{298,1}$, $\frac{кал}{моль}$	$\Delta H^{T}_{298,1}$, вычисл.	Δ, *кал*	Δ, %
89,8	114,8	278	511	(—233)	(—45,7)
141,7	166,7	1014	857	(+157)	(+18,3)
210,4	235,4	1264	1349	—85	—6,3
255,6	280,6	1687	1687	0	0
383,2	408,2	2715	2684	+31	+1,1
411,7	436,7	2852	2912	—60	—2,1
508,0	533,0	3696	3696	0	0
585,2	610,2	4442	4335	+107	+2,5
697,2	722,2	5301	5273	+28	+0,5
840,8	865,8	6544	6492	+52	+0,8
861,0	886,0	6614	6664	—50	—0,8
877,9	902,9	7682	7617	+65	+0,8
878,6	903,6	7662	7623	+39	+0,5
886,3	911,3	7693	7684	+9	+0,1
888,0	913,0	7591	7698	—107	—1,4
986,4	1011,4	8544	8482	+62	+0,7
1066,8	1091,8	9183	9123	+60	+0,7
1103,7	1128,7	9286	9417	—131	—1,4

Теплосодержания титана могут быть описаны уравнениями:

$$\alpha\text{-Ti:}\ \Delta H^{T}_{298,1} = 8{,}641\,T + 0{,}7025\cdot10^{-4}T^{2} + 0{,}3467\cdot10^{6}T^{-1} -$$
$$- 3745\ \textit{кал / г-атом}\ (298\text{—}1155^\circ\,\mathrm{K};\ \pm1{,}6\%);$$

$$\beta\text{-Ti:}\ \Delta H^{T}_{298,1} = 7{,}968\,T - 1753\ \textit{кал / г-атом}\ (1155\text{—}1400^\circ\,\mathrm{K};\ \pm0{,}8\%).$$

Отсюда для теплоты превращения α-Ti $\to$ β-Ti при 1155° K получается значение $\Delta H_{1155} = +820 \pm 20\,(\pm2{,}4\%)$ *кал / г-атом*.

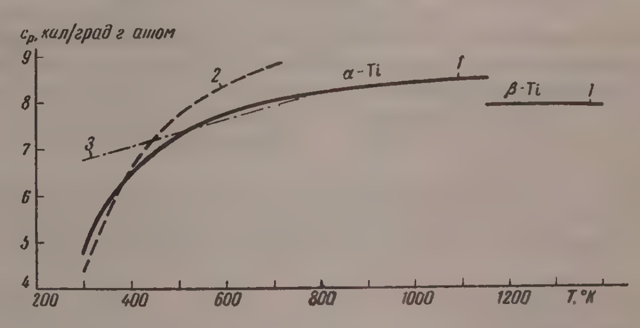


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости металлического титана: *1* — по данным настоящей работы; *2* — по данным [14] и *3* — по данным [13]

Дифференцирование уравнений теплосодержаний приводит к уравнениям для теплоемкостей:

$$\alpha\text{-Ti:}\ C_p = 8\,641 + 1{,}405\cdot10^{-4}T -$$
$$- 0{,}3467\cdot10^{6}T^{-2}\ \textit{кал / град}\cdot\textit{г-атом}\ (298\text{—}1155^\circ\,\mathrm{K}); \qquad (4)$$

$$\beta\text{-Ti:}\ C_p = 7{,}968\ \textit{кал / град}\cdot\textit{г-атом}\ (1155\text{—}1400^\circ\,\mathrm{K}). \qquad (5)$$

Сопоставление полученных уравнений с литературными данными [3,4, 13, 14] приведено на рис. 2. Теплоемкость β-Ti по данным работы (14)=7,525 $\frac{кал}{град \cdot г\text{-}ат}$ и не зависит от температуры.

Используя уравнения теплоемкостей Ti, $TiSi_2$, TiSi и Ti_5Si_3, полученные в настоящей работе, и данные по теплотам образования силицидов, полученные нами ранее [2], получаем следующие уравнения зависимости тепловых эффектов от температуры (уравнение температурной зависимости теплоемкости Si взято из работы [12]):

$$\alpha\text{-Ti} \to \beta\text{-Ti};\ \Delta H_T = +1990 - 0{,}673\,T - 0{,}7025 \cdot 10^{-4} T^2 - 0{,}3467 \cdot 10^6 T^{-1}\ (1155\text{—}1400^\circ\,K); \quad (6)$$

$$\alpha\text{-Ti} + 2Si \to TiSi_2;\ \Delta H_T = -41510 - 4{,}80\,T + 3{,}211 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}7317 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}\ (298\text{—}1155^\circ\,K); \quad (7)$$

$$\beta\text{-Ti} + 2Si \to TiSi_2;\ \Delta H_T = -43500 - 4{,}13\,T + 3{,}282 \cdot 10^{-3} T^2 + 0{,}2735 \cdot 10^6 T^{-1}\ (1155\text{—}1180^\circ\,K); \quad (8)$$

$$\alpha\text{-Ti} + Si \to TiSi;\ \Delta H_T = -41020 + 1{,}24\,T - 0{,}5038 \cdot 10^{-3} T^2 + 0\,4458 \cdot 10^6 T^{-1}\ (298\text{—}1155^\circ\,K); \quad (9)$$

$$\beta\text{-Ti} + Si \to TiSi;\ \Delta H_T = -43000 + 1{,}91\,T - 0{,}4392 \cdot 10^{-3} T^2 + 0{,}7925 \cdot 10^6 T^{-1}\ (1155\text{—}1350^\circ\,K); \quad (10)$$

$$5\alpha\text{-Ti} + 3Si \to Ti_5Si_3;\ \Delta H_T = -148800 - 1{,}64\,T + 1{,}202 \cdot 10^{-3} T^2 + 0{,}6403 \cdot 10^6 T^{-1}\ (298\text{—}1155^\circ\,K); \quad (11)$$

$$5\beta\text{-Ti} + 3Si \to Ti_5Si_3;\ \Delta H_T = -158800 + 1{,}73\,T + 1{,}553 \cdot 10^{-3} T^2 + 2{,}374 \cdot 10^6 T^{-1}\ (1155\text{—}1170^\circ\,K). \quad (12)$$

В заключение выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР Н. В. Агееву за помощь в постановке настоящей работы.

Выводы

1. Методом смешения в массивном металлическом калориметре измерены теплосодержания силицидов $TiSi_2$, TiSi; Ti_5Si_3 и металлического титана. Дифференцированием уравнений теплосодержания получены уравнения (1 — 5) температурных зависимостей теплоемкости.

Теплота перехода α-Ti → β-Ti оказалась равной: $\Delta H_{1155} = +820 \pm 20$ (±2,4 %) *кал/г-атом.*

2. Используя данные, полученные в настоящей работе, и значения теплот образования силицидов, измеренные нами ранее, рассчитаны температурные зависимости тепловых эффектов уравнения (6)—(12).

Академия наук СССР
Институт металлургии
им. А. А. Байкова

Поступила
31.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов и Я. С. Уманский. Твердые соединения тугоплавких металлов, ГНТИЧЦ металлургии, Москва, 1957.
2. Ю. М. Голутвин, Ж. физ. химии, 30, 2251, 1956.
3. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949.
4. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, М., 1954.
5. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine a. I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Nat. Bur. Standards, USA, Circular, № 500, 1952.

6. М. М. Попов, Термометрия и калометрия, Изд-во МГУ, М., 1954.
7. РЖХим, реф. 356, 1956.
8. D. C. Ginnings a. G. T. Furukawa, J. Amer. Chem. Soc., 75, 522, 1953.
9. G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey, D. C. Ginnings, J. Res. Nat. Bur. Standards, 57, No. 2, 67, 1956.
0. Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский, Ж. физ. химии, 29, 1105, 1955,
1. M. Hansen, H. D. Kessler a. D. J. McPherson, Trans. Amer. Soc. Metals, 44, 518, 1952.
2. Н. Н. Серебренников и П. В. Гельд, Докл. АН СССР, 85, 1105, 1955.
3. L. F. Nilson u. O. Pettersson, Z. phys. Chem., 1, 27, 1887.
4. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm, R. Fonteyne, Proc. Acad. Sci. Amsterdam., 39, 442, 1936.
5. P. Duwez, J. Metals, 3, 765, 1951; Trans. Amer. Soc. Metals, 45, 934, 1953.
6. Worner, J. Inst. Metals, 80, 213, 1952.
7. R. I. Jaffee, H. R. Ogden, D. J. Maykuth, J. Metals, 188, 1261, 1950.

HEATCONTENT AND HEAT CAPACITIES IN THE SYSTEM TITANIUM–SILICON

Yu. M. Golutvin (Moscow)

Summary

The heatcontent of the silicides $TiSi_2$, TiSi, and Ti_5Si_3 and of metallic titanium have been determined in a massive calorimeter by the mixing method. On differentiating the heatcontent equations expressions have been obtained for the heat capacities as a function of the temperature:

$TiSi_2$: $C_p = 14.94 + 8.32 \times 10^{-3}\ T - 0.455 \times 10^6\ T^{-2}$ cal/(deg.mole); (298—1180° K, $\pm$ 1.9%);

TiSi : $C_p = 15.43 - 0.8832 \times 10^6 T^{-2}$ cal/(deg.mole); (298—1350° K, $\pm$1.8%);

Ti_5Si_3 : $C_p = 58.22 + 5.742 \times 10^{-3}\ T - 2.646 \times 10^6 T^{-2}$ cal/(deg.mole); (298—1170° K, $\pm$3.0%);

α-Ti: $C_p = 8.641 + 1.405 \times 10^{-4}\ T - 0.3467 \times 10^6 T^{-2}$ cal/(deg.g.atom); (298—1155° K, $\pm$ 1.6%);

β-Ti: $C_p = 7.968$ cal/deg. g. atom; (1155—1400° K, $\pm$ 0.8%).

The heat of the transition α-Ti→β-Ti was found to be:

$\Delta H_{1155} = + 820 \pm 20$ ($\pm$2. 4%) cal/g.atom.

Using the data of the present work and the values for the heats of formation of silicides previously measured by us the temperature dependencies of the heat effects have been calculated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ФОТОЛИЗ H_2O_2 В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Г. Н. Герасимов, А. П. Пурмаль и А. Б. Ценципер

В работе [1] нами был предложен цепной механизм фотохимическог разложения перекиси водорода в водных растворах. Схема элементарны актов не включала активных промежуточных веществ ионного или ион радикального характера. Величина суммарного квантового выхода в этом случае не должна заметным образом меняться с изменением pH сре ды. Литературные данные, имеющиеся по этому вопросу, противоречивы По данным работы [2] скорость фотохимического разложения H_2O_2 н зависит от pH.

В работах [3, 4], напротив, указывается, что H^{+} и OH-ионы тормозя фотораспад H_2O_2, причем OH^--ион является более эффективным ингиби тором. Следует отметить, что термический распад H_2O_2, механизм кото рого аналогичен фотохимическому [5], также замедляется H^+-ионами но ускоряется ионами гидроксила [6].

Нами было проведено изучение реакции фотохимического разложени H_2O_2 в щелочных средах. Опыты проводились на установке, описанно в [1]. Скорость реакции определялась газоволюмометрическим и перман ганометрическим измерением концентрации H_2O_2. Концентрация переки си водорода составляла в разных сериях опытов от 0,08 до 0,105 *моль/л*. Измерение pH растворов проводилось при помощи стеклянного электро да и потенциометра ЛП-5 с точностью до 0,05 единицы pH.

В работе использовались: H_2O_2, трижды перегнанная в аппарате и кварцевого стекла; KOH, NaOH, химически чистые, тщательно перекри сталлизованные. Для приготовления растворов использовался триди стиллят.

Предварительные опыты показали, что замена KOH на NaOH не влия ет на скорость разложения H_2O_2. Специальными опытами было показано что в условиях наших экспериментов поглощением CO_2 можно пре небречь.

Бо́льшая часть измерений была проведена при 20° С. При этой темпе ратуре темновое разложение H_2O_2 в щелочных растворах не наблюдается

Результаты нескольких серий опытов, проведенных в интервале pH от 6,0 до 11,2, показали, что точки, полученные для растворов с различ ными pH, удовлетворительно укладываются на одну кинетическую кри вую, т. е. скорость фотолиза H_2O_2 не зависит от pH среды, в согласии [2]. Некоторое отклонение от общей кинетической кривой наблюдалос нами лишь при степенях разложения $> 0,3$. Это связано, по-видимому с разной степенью пассивации стенки сосуда в опытах с разными pH Однако и при степенях разложения $> 0,3$, отклонения эти лишь не н много превышают разброс экспериментальных точек.

При 40° С термическое разложение H_2O_2 в щелочных средах стано вится заметным. Нами были проведены опыты по темновому разложени H_2O_2 в растворе с pH = 11,2, фотохимическому разложению такого ж раствора и фотохимическому разложению раствора H_2O_2 без щелочны добавок. Кинетическая кривая фотохимического разложения H_2O_2 пр 40° С совпала с кинетической кривой фоторазложения H_2O_2 в щелочно растворе после вычитания из нее темновой, термической составляющей

Постоянство скорости фотолиза H_2O_2 в растворах с различными pH казывает, что в последовательности элементарных стадий не имеют ста ионные или ион-радикальные образования.

Ускорение процесса термического разложения H_2O_2 с ростом концентции OH-ионов связано с ослаблением перекисной O — O связи [7] и ответствующим ускорением наиболее трудной стадии термического, дикального распада H_2O_2. Стабилизирующее действие H^+-иона на H_2O_2, этношении термического и фотохимического ее разложения, связано, по шему мнению, с образованием прочных пергидроксониевых ионов $[\cdot H_2O_2]^+$.

Выводы

Изучено фотохимическое разложение перекиси водорода в щелочных створах. Показано, что в интервале значений pH от 6 до 11,2 скорость этолиза не зависит от pH среды.

Поступило
10.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

В. И. Веденеев, Г. Н. Герасимов и А. П. Пурмаль, Ж. физ. химии, 31, 1216, 1957.
D. E. Sea, Trans. Faraday Soc., 45, 81, 1949; J. Weiss, Disc. Faraday Soc., 12, 161, 1952.
W. T. Anderson, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 45, 1210, 1923.
G. Kornfeld, Z. phys. Chem., 29, 205, 1935.
Черных, Кандидатская диссертация, М., 1956.
«Перекись водорода и перекисные соединения», сб статей, Госхимиздат, 1951.
E. Lederll, A. Rieche, Ber., 62, 2573, 1929.

PHOTOLYSIS OF H_2O_2 IN ALKALINE MEDIA

G. N. Gerasimov, A. P. Purmal' and A. B. Tsentsiper (Moscow)

Summary

The mechanism of photochemical decomposition of H_2O_2 proposed earlier by the uthors does not include intermediate compounds of ionic or ion-radical nature. In that case he rate of the process should not depend to any marked extent on the pH of the medium. he investigation has shown the independence of the quantum yield of H_2O_2 photolysis ver the pH range 6 to 11.2.

The inhibiting effect of H^+ ions on the photolysis of H_2O_2 (at pH$<$6) is evidently asociated with the formation of stable perhydroxonium ions.

Ж У Р Н А Л Ф И З И Ч Е С К О Й Х И М И И
Т. XXXIII 1 9 5 9

О ПРИРОДЕ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДОГО УГЛЕКИСЛОГО НАТР

С. Ф. Пальгуев

Углекислый натрий предложен в качестве твердого электролита т ливных элементов как в чистом виде [1—3], так и в смеси с други компонентами [4, 5]. Однако природа его проводимости не иссле валась.

О. К. Давтян [4], исходя из опыта, что при комнатной температу электропроводность углекислого натрия практически равна нулю, а ростом температуры увеличивается очень быстро, считает, что тверд углекислый натрий обладает ионной проводимостью. Шпенглер [6], п модельном рассмотрении схемы работы топливного элемента с тверд электролитом из соды, также предполагает, что сода при 750° С являе ионным проводником.

В настоящей работе измерено число переноса иона натрия в тверд углекислом натрии в интервале 400—650° С, а также определен вых по току газообразных продуктов электролиза на аноде при различн температурах. Числа переноса определяли по методике, предложенн Тубандтом [7].

Из тщательно размельченного (200 меш) порошка безводного углеки лого натрия квалификации «ч. д. а.» прессовали пластинки, которые сп кали при 750° С. Три или четыре пластинки, служившие электродны пространствами и средним отделением, зажимали между платинов анодом и катодом из нержавеющей стали при помощи устройства, описа ного в нашей работе [8].

Число переноса иона натрия рассчитывали по уменьшению в ве анолита в течение электролиза. Для числа переноса иона CO_3^{--}, рассч танного по изменению в весе католита, получались отрицательные зна ния, так как выделяющийся на катоде металлический натрий при ра борке прибора и взвешивании взаимодействовал с влагой воздуха окислялся.

Одновременно определяли выход по току анодных газов. Для это рабочий объем герметически закрывали; выделяющиеся при электроли на аноде газы вымывали током аргона и улавливали углекислый газ поглотителях с едким кали. В ряде опытов непосредственно определя объем анодных газов. Аргон при этом не подавали, а электролиз присоединяли к прибору, аналогичному описанному в нашей работе [9

Количество протекшего через электролит электричества определя при помощи медного кулонометра. Сила тока при электролизе для разн опытов была в пределах 15—40 mA.

Температуру контролировали платино-платинородиевой термопаро которую прижимали к аноду. Температуру поддерживали постоянн в пределах $\pm 2{,}5°$.

Температурный интервал измерений чисел переноса был ограниче с одной стороны, малой электропроводностью карбоната натрия пр температурах ниже 400° С и, с другой стороны, трудностью отделени друг от друга пластинок электролита после электролиза при температу рах выше 600—650° С.

Результаты измерений чисел переноса иона натрия в твердом карбоне натрия при различных температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Число переноса иона натрия в твердом углекислом натрии при различных температурах

Температура, °C	n_{Na^+} в различных опытах					Среднее
	1	2	3	4	5	
400	0,91	0,90	0,89	0,90	0,89	0,90
450	0,89	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
500	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92	0,92
550	0,94	0,94	0,95	0,96	0,94	0,95
600	1,00	0,99	1,02	1,02	0,98	1,00
650	1,00	1,09	—	—	—	1,0

Как следует из таблицы, число переноса иона натрия изменяется от 0,90 при 400° С до 1,00 при 600—650° С. Таким образом, твердый углекислый натрий при температурах от 600° С и выше является катионным проводником. В этом отношении карбонат натрия не выпадает из общего правила, что одно-, двухвалетные соединения в твердом состоянии имеют катионную проводимость [7].

Из данных табл. 1, однако, однозначно не следует, является ли углекислый натрий и при температурах ниже 600° С также ионным проводником, или в переносе тока участвуют и электроны. Чтобы решить этот вопрос, необходимо непосредственно измерить число переноса аниона. Как же указано выше, такие измерения говорят лишь в пользу малой величины $n_{CO_3^{2-}}$.

В табл. 2 приведены результаты опытов по определению выхода по току анодных газов при электролизе при различных температурах. Они

Таблица 2

Выход по току анодных газов при электролизе твердого углекислого натрия при различных температурах

Температура, °C	Выход по току в % от теоретического по закону Фарадея		Температура, °C	Выход по току в % от теоретического по закону Фарадея	
	Колебания в различных опытах в пределах	Среднее		Колебания в различных опытах в пределах	Среднее
400	81,5—94,8	89,5	600	95,7—102,7	100,5
450	84,0—95,4	88,9	650	109,9—102,1	101,2
500	91,4—97,2	94,0	700	100,0—102,7	101,8
550	95,3—100,9	98,1	750	99,9—102,2	100,9

указывают на то, что только при температурах 550—600° С и выше выход по току анодных продуктов электролиза твердого углекислого натрия соответствует закону Фарадея. При снижении температуры электролиза уменьшается и выход анодных продуктов, падая до 90% при 400° С. Если падение выхода по току не связано с ошибками эксперимента (главной из которых является вторичное взаимодействие анодных газов с натрием, выделяемым на катоде), то оно говорит о наличии электронной проводимости. С известным основанием можно считать, что при неизменной силе тока с уменьшением температуры вторичное взаимодействие продуктов электролиза должно уменьшаться. Таким образом, оно не определяет падения выхода по току анодных газов, наблюдаемого на опыте, при сни-

жении температуры электролиза. Следовательно, при этом растет до. электронной (вероятно, примесной) проводимости. Так при 600° С о составляет незначительную величину, а при 400° С электронная прог димость уже достигает 0,1 общей проводимости твердого углекисло натрия. Общая проводимость твердого карбоната натрия уменьшает при этом с $2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} см^{-1}$ (при 600° С) до $3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} см^{-1}$ (при 400° [8], т. е. примерно в 10 раз.

В ходе температурной зависимости электропроводности твердого угл кислого натрия около 600° С наблюдается излом, и происходит резк увеличение энергии активации электропроводности (с 0,84 до 2,25 э [8], что говорит об изменении характера проводимости. Полученные р зультаты согласуются с этим опытным фактом.

В свете результатов настоящей работы неверно утверждение Шпенгл ра [6], что, в противоположность твердым окислам, сода не является пр имущественно катионным проводником. Наоборот, у определенного кла са систем твердых окислов с дефектной кристаллической структур (имеющих некоторое число вакантных мест в анионной части решетк должна наблюдаться униполярная кислородная проводимость [10].

Выводы

Показано, что твердый углекислый натрий при температурах вы 600° С является практически нацело катионным проводником. Ниже эт температуры становится заметной доля электронной (примесной) пров димости.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт электрохимии
Свердловск

Поступила
7.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bischoff, Brennstoff. — Wörmeerkl., 3, 154, 1952.
2. R. G. H. Watson, Research, 7, 34, 1954.
3. E. Justi, K. Bischoff und H. Spengler, Abhandl. Mainzer Akad math.-naturwiss., Kl., № 1, 1956.
4. О. К. Давтян, Изв. АН СССР, отд. хим. н., № 1, 107, 1946.
5. О. К. Давтян, Проблема непосредственного превращения химической эне гии топлива в электрическую, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947.
6. H. Spengler, Angew. Chem., 68, 689, 1956.
7. C. Tubandt, Handbuch der Experimentalphysik, B. 12, Tl. 1, S. 384, Aka Verlagsgesellschaft M. B. H. Leipzig, 1932.
8. С. Ф. Пальгуев, З. С. Волченкова, Тр. Ин-та химии, Уральский фи АН СССР, вып. 2, 183, 1958.
9. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев, Ю. Н. Краснов, Ж. прикл. хи мии, 31, 226, 1958.
10. F. Hund, Z. Elektrochem., 55, 363, 1951.

ON THE NATURE OF THE ELECTROCONDUCTIVITY OF SOLID SODIUM CARBONATE

S. F. Pal'guev (Sverdlovsk)

Summary

The transference number of the sodium ion has been measured by a gravimetri method and the current efficiency of anodic gases has been determined in the electrolysis c solid sodium carbonate. The conductivity of solid soda at temperatures above 600° (has been shown to be practically entirely of ionic (cationic) nature. Below this tempera ture there is a noticeable fraction of electronic (impurity) conductivity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИН — ВОДА

II. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИН — ВОДА

Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц

Исследование критических явлений в системе гексаметиленимин — ода как с точки зрения термодинамики критической области, так и с точи зрения особенностей кинетического поведения вещества в этой области ызвало необходимость в получении сведений о ряде физико-химических войств этой системы.

Удельные веса системы гексаметиленимин — вода в гомогенной области уществования были определены двухкапиллярным пикнометром емкостью 9,17 *см*³. (иаметры капилляров были около 0,2 *мм*. Отсчет уровней жидкости в капиллярах роизводили катетометром с точностью 0,1 *мм*. Для уменьшения ошибок из-за паралака измеряли не общую высоту столба жидкости, а положение мениска между двумя соедними делениями. Общая высота определялась из суммы высот делений, предвариельно промеренных этим же катетометром.

Термостатирование пикнометра осуществлялось с погрешностью $\pm 0{,}002^\circ$ С в терростате, описанном в [1]. Абсолютные температуры измеряли проверенными лабораорными термометрами с ценой деления 0,1° С с погрешностью $\pm 0{,}01^\circ$. Отсчет температуры производили под лупой. Колебания температуры фиксировали по метастатичекому термометру.

Калибровка капилляра и определение объемного коэффициента термического асширения стекла пикнометра проведены по бидистилляту. Определение истинного еса воды (или веса раствора) в пикнометре производили по методике Д. И. Менделеева [2].

В исследованном интервале температур объем пикнометра является линейной функцией температуры. Объемный коэффициент термического расширения стекла пикнометра составляет $3{,}15 \cdot 10^{-5}$°С$^{-1}$, что согласуется с литературными данными для обычного химического стекла. Калибровка капилляра проведена по четырем различным агрузкам с погрешностью, не превышающей $\pm (2 \div 3) \cdot 10^{-5}$ *см*³.

Удельные веса растворов измерены для составов от 4 до 44 вес. % гексаметиленимина при температурах от 13 до 65 ° С (табл. 1) с погрешноью $\pm(2 \div 3) \cdot 10^{-5}$ *г/см*³.

Таблица 1

Удельный вес растворов гексаметиленимин — вода, *г/см*³

Содержание гексаметиленимина, вес. %	Температура, °С						
	15	20	30	40	50	60	65
0,0	0,99913	0,99823	0,99567	0,99224	0,98807	0,98324	0,98054
5,0	0,99740	0,99628	0,99302	0,98912	0,98477	0,97945	0,97655
10,0	0,99500	0,99345	0,98940	0,98490	0,98015	0,97435	0,97110
15,0	0,99195	0,98985	0,98505	0,97985	0,97435	0,96815	0,96480
20,0	0,98815	0,98575	0,98050	0,97475	0,96860	0,96230	0,95880
25,0	0,98412	0,98150	0,97587	0,96975	0,96335	0,95645	0,95295
30,0	0,98000	0,97725	0,97115	0,96475	0,95830	0,95087	0,94715
35,0	0,97600	0,97295	0,96650	0,95970	0,95300	0,94530	0,94138
40,0	0,97190	0,96870	0,96185	0,95467	0,94745	0,93970	0,93558
43,0	0,96945	0,96610	0,95900	0,95165	0,94410	0,93630	0,93215

Вязкость растворов измерена вискозиметром Гепплера с погре
ностью от 0,1 до 0,5%. Измерения были проведены для температур о
до 66° С (табл. 2). Для вычисления вязкости использованы найден
нами же значения удельных весов этих растворов. Для 0° С удель
веса найдены экстраполяцией.

Таблица

Вязкость растворов гексаметиленимин — вода, сантипуазы

Содержание гексаметиленимина, вес. %	Температура, °С							
	0	10	20	30	40	50	60	6
5	2,335	1,760	1,335	1,035	0,835	0,690	0,580	0,5
10	3,210	2,295	1,670	1,260	1,015	0,840	0,705	0,6
15	4,280	2,900	2,060	1,525	1,220	1,000	0,850	0,7
20	5,490	3,610	2,540	1,860	1,465	1,200	1,000	0,9
25	6,880	4,430	3,090	2,260	1,740	1,410	1,165	1,0
30	8,450	5,360	3,670	2,660	2,020	1,620	1,325	1,2
35	10,170	6,380	4,270	3,050	2,295	1,810	1,475	1,3
40	11,980	7,460	4,860	3,445	2,560	1,980	1,605	1,4
43	13,080	8,130	5,220	3,680	2,710	2,080	1,680	1,5

Коэффициенты преломления определены рефра
метром РЛУ с погрешностью, не превышающей ±0,001. Измерения п
ведены для температур от 10 до 50° С (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициенты преломления n_D растворов гексаметиленимин — вода

Содержание гексаметиленимина, вес. %	Температура, °С				
	10	20	30	40	50
5	1,341	1,391	1,339	1,388	1,367
10	1,350	1,399	1,347	1,395	1,345
15	1,359	1,407	1,356	1,403	1,353
20	1,367	1,416	1,363	1,411	1,361
25	1,376	1,424	1,371	1,418	1,368
30	1,384	1,432	1,378	1,425	1,375
40	1,400	1,447	1,394	1,440	1,388
43	1,404	1,451	1,397	1,445	1,392

Выводы

Для растворов гексаметиленимин — вода в гомогенной области
существования измерены удельные веса, вязкости и коэффициенты
ломления в интервале температур от 0 до 65° С.

Поступила
7.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Ж.
химии, 29, 547, 1955.
2. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. IV, Изд-во АН СССР, Л., 1937.

CRITICAL PHENOMENA IN THE SYSTEM HEXAMETHYLENIMINE—WATER

II. SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM HEXAMETHYLENIMINE — WATER

N. E. Khazanova and *L. P. Linshitz (Moscow)*

Summary

The specific gravity, viscosity and coefficients of refraction of solutions of hexa
thyleneimine—water have been measured at 0 to 65° C within the limits of their exist
in the homogeneous state.

ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННОЕ ГОРЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА В УЗКИХ КАНАЛАХ

Л. С. Соловьева

В настоящее время еще недостаточно выяснена роль поверхностного ения при сжигании газов вследствие отсутствия кинетических данных реакций, протекающих на различных поверхностях. В ряде исследаний, посвященных этому вопросу, не учитывались процессы диффу-, учет которых также необходим для получения правильных результа- в отношении кинетических характеристик реакций на твердой поверхти.

Теория гетерогенного горения [1] позволяет более детально выяснить ическую сущность сложных гомогенно-гетерогенных процессов горе-. Из нее следует, что значительных упрощений расчета и анализа проса можно достигнуть при использовании так называемых усредненных внений горения [2]. Анализу закономерностей гомогенно-гетерогено горения в канале или слое дробленого материала посвящена работа Н. Хитрина [3].

Принимая первый порядок реакции по горючему компоненту, что мо- быть справедливо для многих практических случаев, и используя едненные уравнения, можно получить простые закономерности для ичины степени сгорания смеси n в каналах или в слое дробленого ериала:

$$n = 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w}L} e^{-s_i \frac{\varphi}{1+\frac{w}{k}L}} \tag{1}$$

L — расстояние вдоль потока в *см*, w — скорость потока в *см/сек*, константа скорости объемной реакции в $1/сек.$; k — константа скоти поверхностной реакции в *см/сек*; φ — функция переноса, которая на отношению β/w, где константа диффузии $\beta = \frac{D}{d} Nu_{\text{дифф}}$ в *см/сек*, – удельная реакционная поверхность в $1/см$, в случае круглого канала $= 4/d$. Величины s_i и β обратно пропорциональны диаметру d канала частицы.

Уравнение (1) можно также представить в виде

$$n = 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w}L} e^{-\frac{s_i}{w}\frac{1}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}}L} = 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w}L} e^{-\frac{s_i k^*}{w}L} \tag{2}$$

$$k^* = \frac{1}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}}.$$

Объемный процесс горения характеризуется множителем $e^{-\frac{\varkappa}{w}L}$, а цесс поверхностного горения — множителем $e^{-s_i\frac{\varphi}{1+\frac{w}{k}\varphi}L}$. Поскольку s_i исит от величины диаметра, то, в отличие от объемного процесса, доля ерхностного процесса сильно зависит от поперечного размера канала степени дробления материала в слое. С увеличением диаметра

роль поверхностного горения должна уменьшаться, хотя скорость эт
процесса может быть очень большой.

В зависимости от характеристик и условий процесса горения возмож
следующие случаи:

1. Гетерогенный (поверхностный) процесс мал или отсутствует, т
$s_i k^* \ll \varkappa$, тогда

$$n = 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w} L}$$

и

$$\varkappa = -\frac{\ln(1-n)}{\tau},$$

где τ — время пребывания смеси в канале или в слое дроблен
материала.

При отсутствии поверхностного горения, определяя выгорание в кан
определенной длины, можно подсчитать значение суммарной конста
скорости объемной реакции $\varkappa$.

2. Гетерогенный (поверхностный) процесс протекает интенсив
объемный процесс незначителен или отсутствует, т. е. $s_i k^* \gg \varkappa$.

В этом случае

$$n = 1 - e^{-s_i \frac{\varphi}{1+\frac{w}{k}\varphi} L} = 1 - e^{-\frac{s_i}{w}\frac{1}{\frac{1}{k}+\frac{1}{\beta}} L} = 1 - e^{-\frac{s_i k^*}{w} L}$$

и

$$s_i k^* = -\frac{\ln(1-n)}{\tau},$$

Здесь возможны два крайних режима:

а) если $k \ll \beta$ (кинетический режим), то

$$n = 1 - e^{-s_i \frac{k}{w} L}$$

и

$$s_i k^* = s_i k = -\frac{\ln(1-n)}{\tau};$$

б) если $k \gg \beta$ (диффузионный режим), то

$$n = 1 - e^{-s_i \frac{\beta}{w} L}$$

и

$$s_i k^* = s_i \beta = -\frac{\ln(1-n)}{\tau}.$$

В случае а), как и для гомогенного горения, процесс, согласно у
нению Аррениуса $k = k_0 e^{-E/RT}$, должен сильно зависеть от температуры
зависимость в системе координат $\lg k^* = f(1/T)$ позволит рассчитать эн
гию активации и константу скорости k_0 для поверхностного процес
В случае б) зависимость от температуры будет слабой, так как здесь ге
рогенный множитель связан только с показателем интенсивности диф
зии горючего из объема на стенку, т. е. величиной β, и опытные дан
позволят уточнить величину β для условий опыта.

3. Общий случай гомогенно-гетерогенного процесса горения, ко
$s_i k^*$ и $\varkappa$ сравнимы, т. е. наряду с реакцией на стенке может идти инт
сивный объемный процесс. Он будет описываться уравнением

$$n = 1 - e^{-\frac{\varkappa}{w} L} e^{-\frac{s_i k^*}{w} L} = 1 - e^{-\frac{1}{w}(\varkappa + s_i k^*) L}$$

$$\varkappa + s_i k^* = K = -\frac{\ln(1-n)}{\tau} \qquad (7)$$

рассмотренного следует, что для определения кинетических констант ерхностного процесса горения k и E_k желательно пользоваться такой астью температур, в которой осуществлялся бы второй случай, и жим процесса горения описывался уравнением (5). Если объемный проc все же будет иметь место, то необходимо специальными опытами опреить величину $\varkappa$ для исследуемой области и вычислять величину $e^{-\frac{\varkappa}{w}L}$ словиях данных опытов.

Нами была поставлена цель, на основании приведенных соотношений пыта выяснить характеристики как объемного, так и поверхностного оцессов при горении газовых смесей в присутствии твердой стенки. ыты следовало проводить или в узких каналах, или в слое мелкозерниій засыпки. Более подходящим явилось, однако, использование узких налов, так как в них можно получить наилучшие изотермические услои для реакции.

В качестве материала стенок канала брались вещества различной каитической активности: 1) плавленый кварц, который может рассматваться в качестве каталитически неактивного вещества, позволяющего учить данные по кинетике объемной реакции и, в частности, определь величину $\varkappa$; 2) платина, обладающая очень высокой активностью, воляющая создать условия чисто диффузионного режима, и 3) медь, : материал с промежуточной активностью.

Исследовались смесь окиси углерода с воздухом, кинетика горения орых описана в литературе [4—6].

Экспериментальная часть

Схема установки. Схема установки дана на рис. 1. Реакционная смесь авлялась из окиси углерода, поступающей из газометра и воздуха. Воздух поступал остоянным содержанием влаги 1,2%, что достигалось насыщением его водяным паром

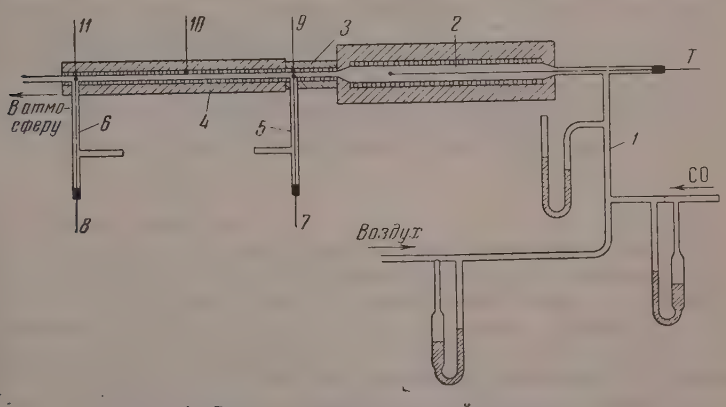


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

комнатной температуре с последующей конденсацией избыточной влаги в ряде змееов, помещенных в водяной термостат с постоянной температурой 10° С. Образова- реакционной смеси проходило в смесительной трубке *1*. Однородная газовоздуш- смесь предварительно нагревалась, проходя по кварцевой трубке с электрообогре- *2*. Нагрев смеси до температуры опыта происходил в узком кварцевом канале *3* метром 2 *мм*, также снабженном электрообогревом. Этот канал переходил в реакнный канал диаметром 2 *мм* и длиною 150 *мм*, с регулируемым электрообогревом Количества окиси углерода и воздуха, поступающие в установку, измерялись при ощи реометров.

Исходная смесь и продукты реакции отбирались в газовые пипетки через патру находящиеся у входа смеси в реакционный канал *5* и у выхода продуктов реакци канала *6*. Состав смеси и продуктов реакции определялся посредством газоанализа системы ВТИ.

Температурный режим процесса в реакционном канале поддерживался посто ным. Контроль температур осуществлялся при помощи платино-платинородиевых мопар диаметром 0,15 *мм*. Две термопары устанавливались внутри реакционн канала у входа *7* и выхода *8* газа и выводились через те же патрубки, через которые бирались и пробы газа на анализ. Три термопары *9—11* были установлены на внеш стенке реакционного канала. Они позволяли контролировать изменение температ по длине реакционного канала. Внутренние термопары имели корольки, защищен тонким слоем фарфора во избежание каталитического процесса на их поверхно Реакционный канал был хорошо изолирован для уменьшения тепловых потерь в ок жающую среду.

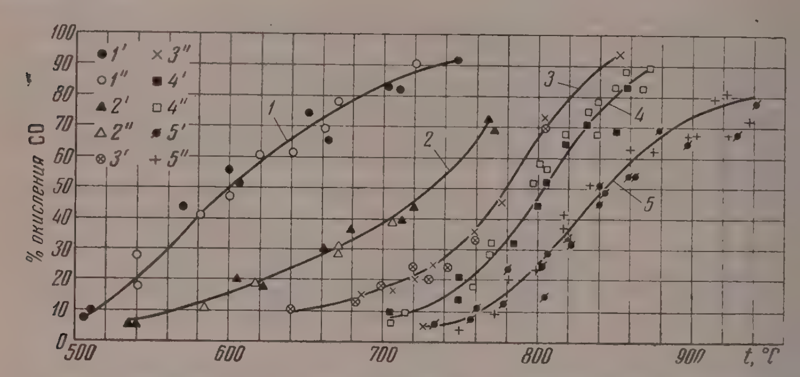


Рис. 2. Зависимость процента выгорания от температуры (кварцевый канал диаметром 2 *мм*) при различных скоростях потока в канале и содержании CO в смесях: *1* — 1 *м/сек* (*1′* — 3%, *1″* — 5% CO в смеси); *2* — 4 *м/сек* (*2′* — 3%, *2″* — 5%); *3* — 8 *м/сек* (*3′* — 3%, *3″* — 5%), *4* — 17 *м/сек* (*4′* — 3%, *4″* — 5%); *5* — 34 *м/сек* (*5′* — 3%, *5″* — 5%)

Методика. При проведении опытов газовоздушная смесь подогревалась с чала в более широкой трубке *2* до температуры около 400° C, далее доводилась до т пературы опыта в узком канале *3* (рис. 1). Температура контролировалась термопаро Температурный режим в реакционном канале поддерживался регулированием элект ческого напряжения при помощи вариаторов и контролировался внутренней термо рой *8* и внешними термопарами *9—11*. Ход процесса наблюдался по изменению соста исходной газовоздушной смеси при одновременном отборе проб газа через патрубк и *6*, т. е. по анализу смеси, входящей в реакционный канал, и продуктов реакции, ходящих из него. Гидродинамический режим течения в канале поддерживался ла нарным.

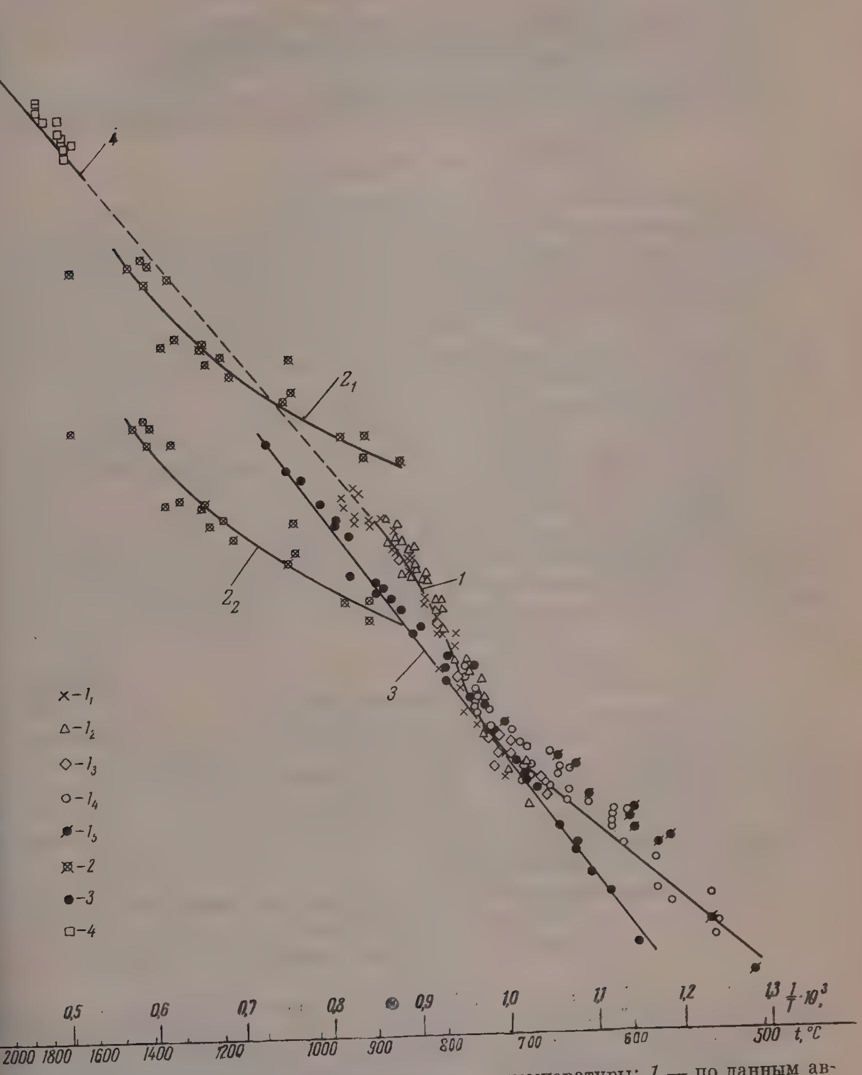
Опыты в кварцевом канале. Эти опыты проводилис целью получения сведений о гомогенном горении окиси углерода, а та же о характеристике суммарной константы скорости объемного горени т. е. величины $\varkappa$. Опыты проводились в области температур 500—900° при скорости потока в канале от 1 до 34 *м/сек* и при постоянной началь ной концентрации окиси углерода в исходной смеси 2—5 объемн.%.

Данные по зависимости процента окисления окиси углерода от темп ратуры представлены на рис. 2. За температуру процесса принимала средняя величина между температурой, измеряемой внутри канала пр входе газовой смеси в канал (термопара 7), и температурой внури кан ла на выходе газа из канала (термопара 8); обычно разница в показани этих термопар не превышала 10° C.

Из рис. 2 видно, что процент окисления окиси углерода не зависит ее концентрации в исходной смеси и определяется только температурны режимом и скоростью потока в реакционном канале. Следовательн процесс подчиняется кинетическому закону первого порядка по окис

рода. Данные позволяют оценить температурную зависимость скоро-
реакции окисления окиси углерода.

а рис. 3. показана зависимость скорости реакции окисления окиси рода ($\lg\varkappa$) от обратного значения абсолютной температуры. Величина ла рассчитана по формуле $\varkappa = \ln(1-n)/\tau$. Из рис. 3 следует, что при



ис. 3. Зависимость константы скорости горения от температуры: *1* — по данным ав-
ора (при скоростях потока в канале 1_1— 34, 1_2—17, 1_3—8, 1_4—4, 1_5— 1 *м/сек*); *2* —
по данным [4]; *3* — по данным [5]; *4* — по данным [6]

емпературах ниже области воспламенения окиси углерода, т. е. в интер- але 500—700° С, кривая идет более полого, что соответствует значению нергии активации $E = 22\,000$ *кал/моль*.

При температуре выше 750° С кривая идет более круто, значение ка- ущейся энергии активации (поскольку имеет место переход процесса с дного уровня на другой) возрастает до $E = 60\,000$ *кал/моль*, а затем

снова постепенно снижается и в области более высоких температур (в
ше 800° С) равняется примерно $E = 30\,000$ *кал/моль*.

Для сопоставления на рис. 3 нанесены также зависимости констан
скорости горения окиси углерода от температуры, полученные други
авторами [1—5, 6]. Как видно из рисунка, значения энергии активац
полученные нами при температурах выше 800° С, достаточно хорошо
гласуются с результатами других авторов. Результаты по ходу объемн
го процесса в кварцевом канале позволяют теперь перейти к иссле
ванию кинетических характеристик на катализаторах и будут опублик
ваны в других статьях.

Автор приносит глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Л. Н. Х
рину, а также д.т.н. М. Б. Равичу за руководство настоящей работой
помощь в ее проведении.

Выводы

1. Теоретический анализ условий развития гомогенно-гетерогенн
процессов при помощи усредненных уравнений горения показал,
исследование этих процессов должно проводиться в узких каналах, из
товленных из материалов с различной каталитической активностью.

2. Разработана методика и техника исследования гомогенно-гете
генного процесса горения газов. Процесс горения изучался при проте
нии горючей смеси в цилиндрических каналах диаметром 2 *мм*. Реж
процесса поддерживался изотермический.

3. Исследования проведены со смесью окиси углерода с воздухом
кварцевом канале в области температур 500—900° С при скоростях по
ка в канале от 1 до 34 *м/сек* и при начальной концентрации окиси угл
рода в смеси от 2 до 5 объемн.%.

4. В качестве данных, необходимых для дальнейшего исследован
гетерогенного процесса, получены кинетические показатели для сумма
ной характеристики реакции гомогенного горения окиси углерода —k_0 и
в канале в пределах температур 500—900° С, и дано сопоставление знач
ний энергии активации для температур выше 800° С с данными, получе
ными различными авторами.

Поступила
11.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, О. А. Цуханова,
рение углерода, Изд-во АН СССР, 1949.
2. О. А. Цуханова, Изв. АН СССР, отд. техн. н., № 6, 1947.
3. Л. Н. Хитрин. Докл. АН СССР, 29, 1951.
4. Н. А. Каржавина, Ж. физ. химии, 19, 551, 1945.
5. Г. И. Козлов, К вопросу о закономерностях высокотемпературного окислен
метана и окиси углерода (в печати).
6. Г. К. Соболев, Инж. физ. ж. 1, № 5, 1958.

HOMOGENEOUS-HETEROGENEOUS BURNING OF CARBON MONOXIDE IN NARROW DUCTS

L. S. Solov'eva (Moscow)

Summary

A theoretical analysis of the development of homogeneous-heterogeneous process
with the aid of mean equations of burning has shown that such processes should
studied in narrow tubes of materials of varying catalytic activities.

A procedure has been developed for investigating homogeneous-heterogeneous process
of the burning of gases. The processes were studied during flow of the combustible mi
ture through cylindrical tubes 2 mm diameter. The reaction was carried out under is
thermal conditions.

Mixtures of 2—5% per volume carbon monoxide and air were studied by passi
through a quartz tube at velocities from 1 to 34 m/sec and temperatures within t
limits 500—900° C.

The quantities k_0 and E characterizing the overall reaction of homogeneous burni
of carbon monoxide in the tube at temperatures ranging from 500 to 900° C have be
evaluated and the activation energies for temperatures above 800° have been compar
with data obtained by various authors as starting points for further study of the heter
geneous process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЯДА

Ю. Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев

Двойственная реакционная способность металлопроизводных (солей) утомерных соединений и способность солей разных металлов давать и реакциях два различных ряда производных послужили в свое время нованием для представлений о таутомерии солей и о разном строении лей разных металлов [1—3].

Хотя к настоящему времени эта точка зрения не может считаться пра-льной, однако в литературе до сих пор можно встретить различные ения по вопросу о строении солей карбонилсодержащих таутомерных единений.

Одной из существенных причин, затруднявших выработку единого гляда на строение солей таутомерных соединений, являлось отсутствие прежнее время таких методов исследования, которые позволяли бы изу-ть строение молекул твердых кристаллических веществ, какими явля-тся указанные соли. Как отмечает Хюккель [4], исследование растворов лей не могло быть, с этой точки зрения, достаточно «доказательным», скольку при растворении подобных соединений их строение может щественно изменяться.

В настоящее время исследование соединений, существующих в кристал-ческом состоянии, возможно различными физическими методами, сре- которых важное место занимает инфракрасная спектроскопия.

В данной работе инфракрасные спектры использованы для изучения роения солей оксипроизводных гетероциклического ряда, причем дан-е получены главным образом для веществ в твердом, кристаллическом стоянии и лишь в некоторых случаях для растворов.

α- и β-оксипроизводные гетероциклических соединений, строение ко-рых обсуждалось в наших предыдущих статьях [5—8], проявляют особность легко образовывать соли различных металлов.

При этом, если сами оксипроизводные существуют и в кристалличе-ком состоянии и в растворах лишь в оксоформе (I):

=O, N, H (I) =O, N, Me (II), —OMe, N (III) Me — металл,

их металлическим производным может быть приписано строение (II) и (III), отвечающее двум возможным таутомерным формам. Изображая роение солей таким образом, следует, однако, иметь в виду, что связь талла с кислородом (или азотом) носит в существенной степени ионный рактер, причем степень «ионности» может весьма заметно различаться

в связи с особенностями строения органического остатка или свойствами металла. Вместе с тем, хотя связь О — Ме может приближаться к ионной связи очень близко, несомненно имеет место локализация атома металла около одного или другого атома органического остатка (атомы азота или кислорода в нашем случае). Поэтому, когда при дальнейшем изложении нами употребляются термины лактимное или лактамное строение в приложении к солям оксигетероциклических соединений мы имеем в виду то или иное строение, определяемое местоположением атома металла или местом концентрации отрицательных зарядов (для анионов), степенью кратности связи C = О и других связей в молекуле, но оставляем в стороне вопрос о степени полярности связей О — Ме (или N — Ме).

Соли некоторых оксигетероциклических соединений в последние годы были исследованы при помощи инфракрасных спектров.

В работе, касающейся строения 2- и 4-оксипиридинов и их солей, одним из нас совместно с В. М. Резниковым [5] при помощи инфракрасных спектров было показано, что кристаллические натриевая и серебряная соли 2-оксипиридина имеют оксипиридиновое (лактимное) строение, и металл находится при атоме кислорода [формула (III)]. К этому же выводу относительно строения натриевой соли 2-оксипиридина приходит Гибсон с сотрудниками [9], и относительно солей изатина — Д. Н. Шигорин [10].

Растворы солей некоторых оксигетероциклов (2- и 4-оксипиридинов) изучались лишь при помощи ультрафиолетовых спектров [11, 12], причем данные для них также были истолкованы как свидетельство в пользу лактимного строения аниона, т. е. строения, отвечающего наличию отрицательного заряда аниона на кислороде, а не на азоте [12]. Однако если для солей 4-оксипиридина (4-пиридона) подобное истолкование действительно следует из спектральных данных, то для солей 2-оксипиридина (2-пиридона) возникает некоторое затруднение, ибо эти соли поглощают в ультрафиолетовой области подобно N-метилпиридону (или самому 2-пиридону), а вовсе не подобно 2-метоксипиридину.

Экспериментальная часть

Натриевые соли ряда оксигетероциклических производных (соли пиридона, фталазона, барбитуровой и замещенных барбитуровых кислот) были получены при взаимодействии эквивалентных количеств безводного этилата натрия с соответствующим оксипроизводным в спиртовой среде с последующей отгонкой спирта (под вакуумом) до кристаллизации осадка.

Калиевая, бариевая и литиевая соли 2-пиридона (и Na-соль 4-пиридона) были получены при действии концентрированных растворов соответствующих щелочей на водный раствор 2-пиридона (или 4-пиридона). Аналогичным образом может быть получена и Na-соль 2-пиридона, а также соли некоторых алициклических сульфаниламидов, исследованных в работе. Моно-, ди- и тринатриевые соли циануровой кислоты получались при действии растворов NaOH на циануровую кислоту [13]. Для некоторых соединений (например, для 4-метилтиазолона-2) образование соли в условиях сильно щелочной среды затруднялось, по-видимому, в связи с разрушением при этом самого соединения. В этом случае Na-соль была получена при непосредственном взаимодействии мелкораздробленного металлического натрия с 4-метилтиазолоном-2 в среде бензола. Таким же образом была получена и Na-соль пиридона, идентичная по своим свойствам Na-солям пиридона, полученным другими методами.

Серебряные соли получались взаимодействием соответствующего оксипроизводного с избытком азотнокислого серебра в аммиачном водном растворе. Для некоторых соединений получение и исследование серебряных солей оказалось невозможным в связи с их крайней неустойчивостью (разложение с выделением металлического серебра).

Инфракрасные спектры были сняты при помощи спектрометра ИКС-11 (призма NaCl) для веществ в кристаллическом состоянии (пасты с вазелиновым маслом или полифторуглеводородом). Растворимые соли пиридона исследовались также и в растворах.

Спектры растворов были получены в области 5—8 μ, в качестве растворителей использовался этиловый спирт и тяжелая вода D_2O. Использование последней как растворителя было обусловлено прозрачностью тяжелой воды в указанной спектральной области, в отличие от обычной воды H_2O, имеющей здесь собственное интенсивное поглощение. Кювета для работы с такими растворами была снабжена флюоритовыми окнами.

Полученные спектры приведены на рисунках.

Обсуждение результатов

Из сопоставления спектров солей монооксисоединений со спектрами ходных оксисоединений, а также метилированных по азоту и кислоро- производных, отвечающих двум возможным формам строения, можно елать вывод об окси-(или лактимном) строении солей.

Действительно, в спектрах солей (рис. 1, 2) отсутствует полоса карбо- ильной группы в области 1650—1700 $см^{-1}$, являющаяся характерной ия всех оксипроизводных, существующих лишь в оксо-(лактамной) орме. Вместе с тем в области полос двойных связей в спектрах солей являются полосы, характерные для соответствующих гетероцикличе- их колец. Это полоса 1600 $см^{-1}$ ія пиридинового цикла в солях пиридона (аналогична полосе 00 $см^{-1}$ в 2-этоксипиридине), по- са 1537 $см^{-1}$ для тиазольного кла в соли 2-тиазолона (1532 $^{-1}$ в 2-метокситиазоле), полосы оло 1600 $см^{-1}$ в солях фталазо- , 1570 $см^{-1}$ в соли тиадиазолона т. д. Спектры солей близки к ектрам соответствующих О-ал- льных производных (особенно в ласти 5—8 μ).

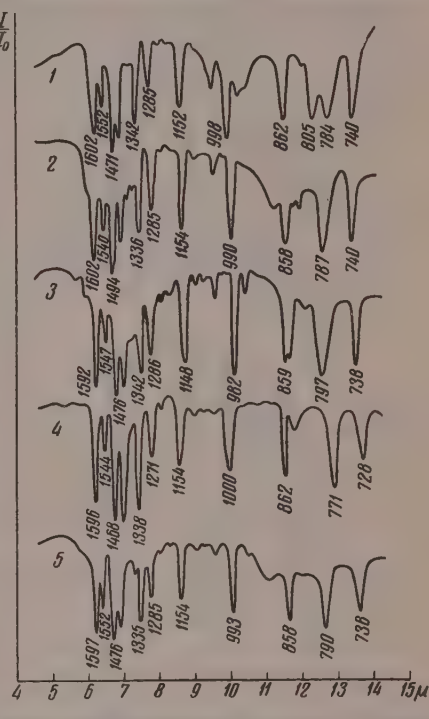


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения солей 2-пиридона: *1* — литиевой; *2* — натриевой; *3* — калиевой; *4* — серебряной; *5* — бариевой

Лактимным строением облада- : соли различных металлов. Это носится, например, к рассмотрен- ым нами литиевой, натриевой, лиевой, серебряной и бариевой лям 2-пиридона, которые имеют е признаки «лактимного» строе- ія и вообще очень близкие ектры (рис. 1). Эти данные от- ргают представление о различ- ом строении солей разных ме- ллов, как причине разного стро- ия метилированных производ- іх, полученных из этих солей.

Небольшие различия в положе- ии и относительной интенсивности дельных полос в спектрах солей зных металлов (соотношение ин- нсивностей полос 1470 и 1410 $^{-1}$, положение полос в области)—15μ) обусловлены, по-видимому, различием в полярности связей О—Ме. ругая возможная причина этих отличий — различие в атомных весах еталлов, по-видимому, не имеет значения по крайней мере для данной ектральной области (2,5—15μ). Это следует из того, что ближе всего впадают спектры Na- и Ba-солей и по большинству полос — Li-соли, g-соль отличается заметнее всего от других, K-соль занимает промежу- чное положение, хотя ближе к Na- и Ba-солям. Если бы главную роль рала масса атома металла, то наибольшее отличие следовало бы ожидать ія бариевой, а не серебряной соли, и изменения должны были бы посте- енно нарастать при переходе от литиевой к бариевой соли, чего на опы- не наблюдается. Однако в спектре Li-соли, наряду с совпадением почти ех основных полос с полосами Na-соли, появляется новая полоса, от- тствующая у всех других солей пиридона (805 $см^{-1}$). По-видимому, а полоса отвечает характеристическому колебанию О — Ме, причем

такие полосы для солей более тяжелых металлов лежат вне предело исследовавшейся спектральной области и лишь для Li-соли полоса ока залась в рабочем интервале призмы NaCl.

Явно выраженная близость спектров солей разных металлов межд собой и близость их к спектру 2-этоксипиридина (особенно в области 5—8 μ) указывают на одинаковость строения гетероциклического ядра в всех этих соединениях. Это является свидетельством малого влияни полярности связи O — Me на гетероциклическое ядро, что может имет место при концентрировании практически всего отрицательного за ряда при поляризации на атоме кислорода без перехода его к азот ядра.

Максимальную величину этот заряд должен иметь в анионе и, с это точки зрения, особый интерес представляло изучение солей в таких усло виях, в которых они существую заведомо в диссоциированной фо ме — органического аниона и ка тиона металла. Очевидно, таки условия имеются в водных раство рах, а может быть, и в раствора в других растворителях. То, что водных растворах соли пиридон ведут себя как сильные электроли ты и диссоциируют на ионы, сле дует из высокого значения электро проводности таких растворо Так, по нашим измерениям экви валентная электропроводност 0,1 *N* раствора Na-соли пиридон равна 73 Ω^{-1} *см*². Следовательно спектральные характеристики, по лучаемые нами при исследовани растворов солей, относятся к анио нам, а не к недиссоциированны молекулам.

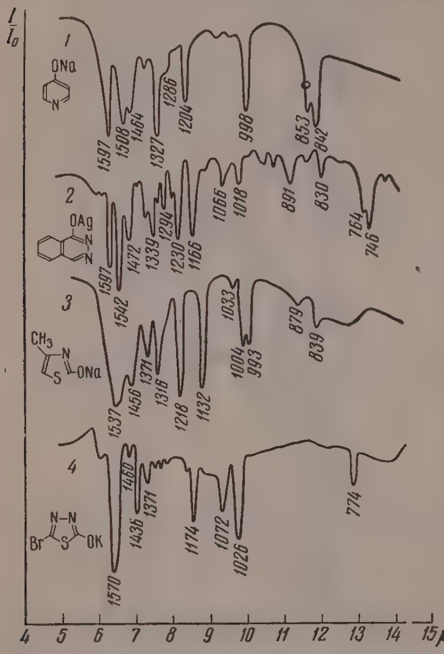


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения: *1* — Na-соли 4-пиридона; *2* — Ag-соли 1-фталазона; *3* — Na-соли 4-метил-2-тиазолона; *4* — K-соли 4-бром-2-тиадиазолона

В связи с этим весьма знаме нательно, что спектры солей пири дона в водных * (равно как и спиртовых) растворах совершенн повторяют все характерные особен ности спектров кристаллически солей. Как и для кристаллов, спектрах растворов (рис. 3) отсут ствуют полосы карбонильной груп пы C = O, наблюдается систем полос 1600, 1542, 1480 1430, 1340 *см*$^{-1}$, которые были в спектрах твер дых солей и в спектре 2-этоксипиридина (в последнем лишь отсутствова ла полоса 1542 *см*$^{-1}$ и имелась полоса 1392 *см*$^{-1}$, вероятно, деформаци онное колебание CH_3-группы).

Те небольшие отличия, которые наблюдались в этой области в спек трах кристаллических солей разных металлов, в растворах исчезаю (рис. 3), что вполне естественно, поскольку здесь мы имеем дело с одни и тем же анионом. Этот анион пиридона (или оксипиридина) имеет «лак тимное» строение (IV), т. е. отрицательный заряд аниона практическ полностью сосредоточен на кислороде, а строение гетероциклическог ядра, судя по спектрам, мало отличается от такового в кристаллически

* Использовалась тяжелая вода (99,8% D_2O).

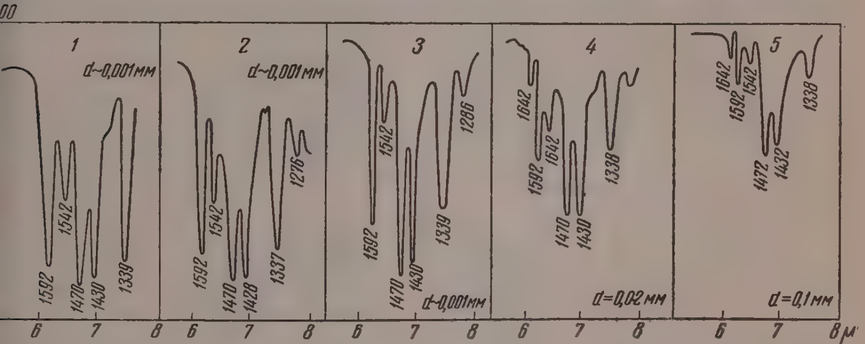
олях и 2-этоксипиридине:

—$\bar{O}$
N

(IV)

При переходе от концентрированных растворов солей пиридона в D_2O разбавленным (до 1,5%) в спектрах появляется мало интенсивная, но легка усиливающаяся с разбавлением полоса при 1642 $см^{-1}$, которая казывает на появление в растворах свободного пиридона. Это, очевид-, обусловлено гидролизом солей в водной среде (2-пиридон — слабая ислота, $pK_a = 12,17$ [7]).

В связи с этим фактом может возникнуть предположение, что близость льтрафиолетовых спектров пиридона и его Na-соли, о чем указывалось



с. 3. Инфракрасные спектры поглощения растворов солей 2-пиридона D_2O : *1* —-соль (25%-ный раствор); *2* — Na-соль (25%-ный раствор); *3*—K-соль (25%-ный раствор); *4* — K-соль (4%-ный раствор); *5* — K-соль (1,5%-ный раствор)

ше, является следствием практически полного гидролиза соли при к больших разбавлениях, при которых ведется съемка ультрафиолетох спектров. Однако эта точка зрения не может объяснить отмеченное одство спектров, ибо в безводном диоксане, где гидролиз практически возможен, ультрафиолетовый спектр Na-соли продолжает оставаться изким к спектру 2-пиридона.

По нашему мнению, близость ультрафиолетовых спектров 2-пиридона его иона (имеющего оксипиридиновое строение) может быть объяснена шь случайным совпадением величины смещения главной полосы поглония при переходе от таутомерной оксипиридиновой формы молекулы торая, очевидно, должна иметь спектр, подобный спектру 2-этоксипидина) в пиридоновую форму или ион. И то и другое превращение сопровождается, как известно, смещением полосы в длинноволновую область, видимо, для 2-оксипиридина эти смещения оказались почти одиковыми по величине, чего не наблюдается в других подобных случаях апример, 4-пиридон и его соли имеют различные спектры).

Возвращаясь к рассмотрению спектров кристаллических солей, необцимо отметить, что «лактимное» строение характерно не только для лей монооксипроизводных, но и солей полиоксисоединений таких, как оксихиноксалин, циануровая и барбитуровая кислота и др.

В спектре мононатриевой соли диоксихиноксалина (рис. 4) появляется лоса 1557 $см^{-1}$, лежащая в области полос сопряженных двойных свяв циклах и отсутствующая в спектре самого диоксихиноксалина. рбонильная полоса несколько смещена в низкочастотную область, что ечает сопряжению группы C = O с двойными связями. В динатриевой

соли интенсивность карбонильной полосы значительно падает (наличи этой полосы, видимо, обусловлено примесью мононатриевой соли), полос сопряженных двойных связей возрастают по интенсивности и нескольк смещаются в сторону больших длин волн. Из этих данных следует, чт соли диоксихиноксалина имеют следующее строение:

Такая же последовательная энолизация сопровождает и образовани солей циануровой и барбитуровой кислот.

Если в спектре самой циануровой кислоты (рис. 5) в области поло кратных связей имелась лишь интенсивная полоса 1700 *см*$^{-1}$ и нескольк

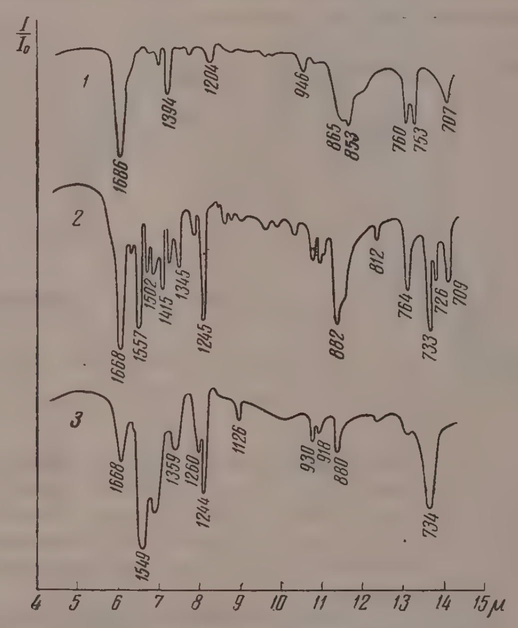


Рис. 4. Инфракрасные спектры: *1* — диоксихиноксалина; *2* — мононатриевой соли I; *3* — динатриевой соли I

более слабая 1775 *см*$^{-1}$ (отвечают карбонильным группам C = O, свя занным двумя типами водородных связей в кристалле [14]), то в спектр ее мононатриевой соли наряду с карбонильной полосой 1746 *см*$^{-1}$ появля ются две новые полосы — 1656 и 1608 *см*$^{-1}$. Первая из них лежит в обла сти, характерной для карбониламидных групп C = O при наличии с пряжения; вторая, видимо, относится к сопряженной двойной связи Отсюда строение соли отвечает формуле (V).

В динатриевой соли идет дальнейшая энолизация — в спектре оста ются лишь полосы 1636 *см*$^{-1}$ (амидный карбонил в условиях сильно сопряжения) и 1525 *см*$^{-1}$ (сопряженная система двойных связей в циклах что отвечает строению (VI). Наконец, в спектре тринатриевой соли вов нет полос, которые можно было бы отнести к карбонильным группа спектр содержит интенсивную полосу 1505 *см*$^{-1}$, отвечающую колеб ниям триазинового цикла, и становится аналогичным спектру трихло

азина (в трихлортриазоне подобная же полоса наблюдается при 2 $см^{-1}$):

O, HN, N, O, N, ONa, H — (V)

O, HN, N, NaO, N, ONa — (VI)

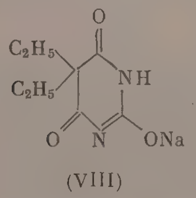
ONa, N, N, NaO, N, ONa — (VII)

ль имеет строение (VII).

Аналогичную картину показывают спектры моно- и динатриевой со- барбитуровой кислоты (тринатриевую соль кислота не образует).

Моноэнольное строение имеют и соли замещенных барбитуровых кис- т. Так, если в спектре диэтилбарбитуровой кислоты (веронал) в области лос кратных связей имеются три карбонильные полосы — 1767, 1702 и 73 $см^{-1}$ (отвечают карбонильным группам в разных положениях или аствующим в разных водродных язях), то в спектре ее натриевой ли (мединал) одна карбонильная лоса 1767 $см^{-1}$ исчезает (при со- анении двух других с несколько ниженной частотой — 1693 и 62 $см^{-1}$) и появляется новая ин- нсивная полоса сопряженных ойных связей 1565 $см^{-1}$ (рис. 6).

Можно считать, что полоса 67 $см^{-1}$ в спектре диэтилбарби- ровой кислоты относится к кар- онильной группе в положении 2, аходящейся между двумя атома- азота (C = O группа между вумя повышающими частоту груп- ировками). Поэтому характер из- енения спектра при образовании оли (исчезновение полосы 1767 -1) позволяет предположить, что олизацию претерпевает именно а карбонильная группа, и строе- е получающейся соли отвечает рмуле (VIII). Таким образом, еталл в мединале связан с ато- м кислорода, а не азота ядра, к до сих пор



(VIII)

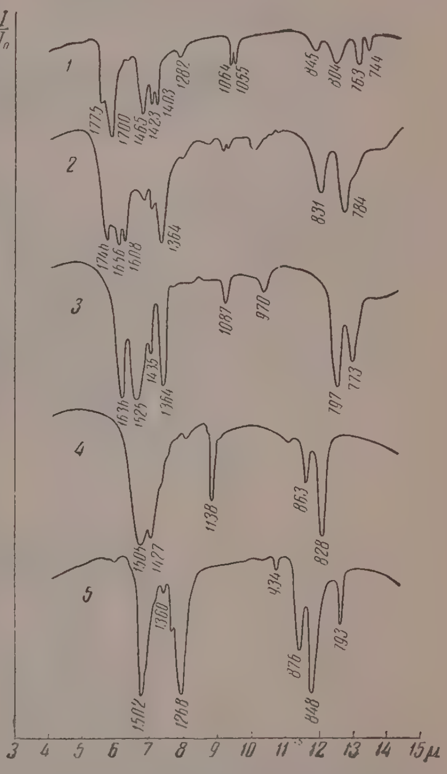


Рис. 5. Инфракрасные спектры: *1* — циануровой кислоты; *2* — мононатриевой соли I; *3* — динатриевой соли I; *4* — тринатриевой соли I; *5* — трихлортриазина

ычно указывается в литературе [15, 16]. Это в такой же степени отно- тся и к солям других замещенных барбитуровых кислот, находящих, как мединал, широкое применение в качестве снотворных средств.

Как видно из всего приведенного материала, образование солей окси- оизводных гетероциклического ряда сопровождается перестройкой их

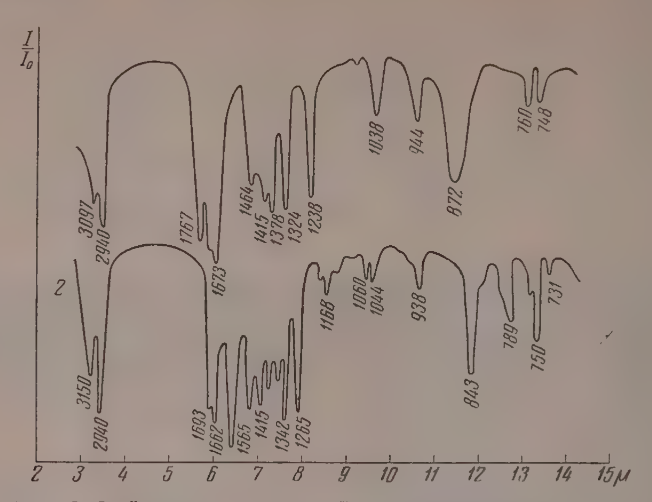


Рис. 6. Инфракрасные спектры: 1 — диэтилбарбитуровой кислоты (веронала); 2 — Na-соли диэтилбарбитуровой кислоты (мединала)

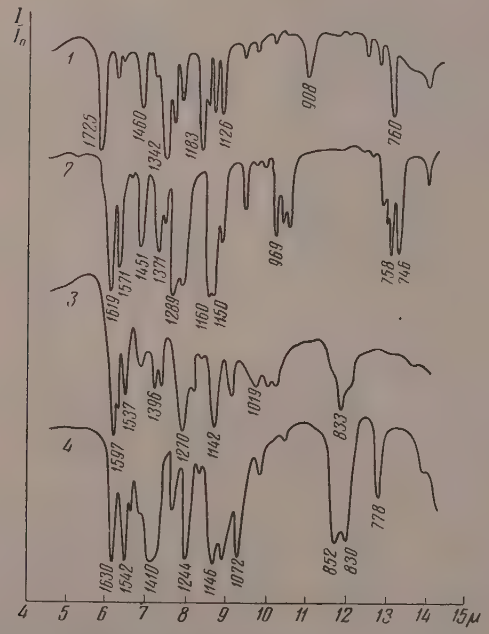


Рис. 7. Инфракрасные спектры: 1 — сахарина; 2 — Na-соли сахарина; 3 — Ag-соли сульфанилилацетамида (альбуцида); 4 — Na-соль сульфанилилмочевины (уросульфона)

олекул из лактамной в лактимную форму. Очевидно, что способность к юлизации при солеобразовании не связана обязательно с гетероцикли- еским строением соответствующих соединений, а присуща вообще кар- онпламидной группировке, независимо от того, входит ли она в состав етероцикла или алифатического соединения. Так, по нашим измерениям минольным строением обладают как соли алифатических сульфаниламп-

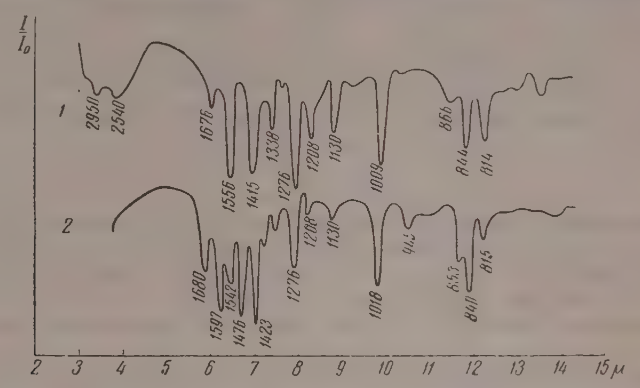


Рис. 8. Инфракрасные спектры: *1* — *n*-диоксипиридазина; *2* — Na-соли *n*-диоксипиридазина

ов — сульфанилилацетамида (альбуцида) и сульфанилилмочевины (уро- ульфана), так и соли циклического имида *о*-сульфобензойной кислоты сахарина)*. В инфракрасных спектрах солей этих соединений отсутству- ют полосы карбонильных групп, имеющиеся у исходных соединений в бласти 1685—1720 $см^{-1}$ (см., например, [17]), и появляются полосы, твечающие двойной связи (1600—1630 $см^{-1}$) (рис. 7).

В соответствии с этими данными соли альбуцида, уросульфана и сахари- а имеют строение, отвечающее формулам (IX), (X), (XI):

$H_2NC_6H_4SO_2—N=C(OMe)—CH_3$ (IX)

$H_2NC_6H_4SO_2—N=C(OMe)—NH_2$ (X)

C_6H_4—SO_2—N=C(OMe)— (цикл) (XI)

Энолизация (или лактимизация), которую претерпевают все рассмот- енные соединения при образовании солей, очевидно, обусловлена силь- ой электроотрицательностью атома кислорода, на котором накаплива- ся весь избыточный отрицательный заряд после ухода протона из мо- екулы оксисоединения, и атомы металла локализуются именно у этого, аиболее отрицательно заряженного атома.

* Сам имид *о*-сульфобензойной кислоты, судя по спектрам, имеет лактамное стро- е, и, таким образом, ацидифицирующее действие сульфонильной группы в этом со- инении оказывается недостаточным для перевода соединения в лактимную (иминоль- ю) форму.

В тех немногих случаях, когда оксипроизводные гетероциклического ряда имеют смешанное окси-оксостроение (*п*-диоксипроизводные фталазина и пиридазина [18]) необходимость в подобной перестройке молекулы при солеобразовании отпадает, металл становится на место водорода оксигруппы, имеющаяся в молекуле карбониламидная группировка не испытывает энолизации, и спектры солей и исходных оксисоединений весьма близки. На рис. 8, где приведен спектр *п*-диоксипиридазина (3-оксипиридазона-6) и его Na-соли, видно совпадение ряда полос спектров, причем некоторое отличие в расположении полос в области 6—7 μ, по нашему мнению, обусловлено появлением между молекулами соли металл-элементных связей взамен водородных связей, характерных для исходного оксисоединения.

Выводы

1. Образование металлических солей α и γ-оксипроизводных N-гетероциклического ряда сопровождается перестройкой их молекул из лактамного в лактимное строение. Во всех разнообразных рассмотренных случаях атом металла в солях локализован у атома кислорода, а не азота цикла, причем это относится к солям разных по электроположительности металлов.

2. Если в молекуле оксисоединения содержится несколько карбониламидных групп, то образование солей сопровождается последовательной энолизацией этих групп по мере замещения водорода металлом. В соединениях имеющих смешанное окси-оксостроение (*п*-диоксипроизводные пиридазина и фтализина) на металл замещается лишь водород окси-группы, и энолизации второй карбониламидной группировки не происходит.

3. Избыточный отрицательный заряд, образующийся в результате поляризации связи O — Me в кристаллических солях, равно как и весь отрицательный заряд аниона солей в растворах, сосредоточен практически полностью на атоме кислорода, а не на атоме азота цикла.

4. Способность к энолизации при образовании солей в ряду исследованных соединений не связана обязательно с гетероциклическим строением, а проявляется и для карбониламидных группировок, включенных в незамкнутую цепочку.

Химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
11.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wislicenus, Z. angew. Chem., **34**, 211, 257, 1921.
2. В. Хюккель, Теоретические основы органич. химии, 1 том, Госхимтехиздат, 1933, стр. 96.
3. Г. В. Челинцов, Успехи химии, **7**. 5, 1938.
4. В. Хюккель, Теоретические основы органич. химии, 1 том, 264 стр., ИИЛ, Москва, 1955.
5. Ю. Н. Шейнкер, В. М. Резников, Докл. АН СССР, **102**, 109, 1955.
6. Ю. Н. Шейнкер, Ю. И. Померанцев, Ж. физ. химии, **30**, 79, 1956.
7. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Ю. Н. Шейнкер, Ж. общ. химии, **26**, 2025, 1956.
8. Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, Н. М. Воронина, Ж. физ. химии, **33**, 302, 1959.
9. J. Gubson, W. Kynaston, A. Lindsey, J. Chem. Soc., 4340, 1955.
10. Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, **29**, 1033, 1955.
11. H. Specker, H. Gawrosch, Ber., **75**, 1341, 1942.
12. В. И. Близнюков, В. М. Резников, Ж. общ. химии, **25**, 401, 1955.
13. A. Hantzsch, Ber., **39**, 139, 1906.
14. R. Newman, R Badger, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3545, 1952.
15. Государственная фармакопия СССР, 8-е издание, 318 стр. и др., Медгиз, 1952.
16. Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, Химия органических лекарственных веществ, стр. 368, Гос. научно-техн. изд. хим. лит. М.— Л., 1953.
17. Ю. Н. Шейнкер, Н. К. Кузнецова, Ж. физ. химии, **31**, 2656, 1957.
18. Ю. Н. Шейнкер, Т. В. Гортинская, Т. П. Сычева, Ж. физ. химии, **31**, 599, 1957.

TAUTOMERISM OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES. IX. STRUCTURE OF THE SALTS OF OXYDERIVATIVES OF THE HETEROCYCLIC SERIES

Yu. N. Sheinker **and** ***Yu. 1. Pomerantsev*** *(Moscow)*

Summary

In the investigation a study has been made of the infrared spectra of the salts of eterocyclic oxycompounds both in the crystalline state and in D_2O and alcoholic solu- ions.

The formation of metallic salts by α and γ-oxyderivatives of the N-heterocyclic se- ies has been shown to be accompanied by transition of the molecule from a lactam to a actim structure.

The excess negative charge formed as the result of O—Me bond polarization in crys- alline salts as well as the over-all negative charge of the anions in solution are accumula- ed almost completely at the oxygen atom.

The nature of the formation of salts by heterocyclic polyoxy compounds, mixed oxy- oxo compounds and some acyclic compounds containing a carbonylamide group has been examined.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДИТИОФОСФАТОВ

И. А. Каковский, Е. А. Степанов, О. Ф. Рязанцева и Н. В. Серебрякова

Органические сульфгидрильные реагенты (ксантогенаты, дитиофосфаты, меркаптаны, дитиокарбаматы и т. д.) в последнее время находят все более широкое применение в различных областях науки и техники (флотация, гидрометаллургия, аналитическая химия и т. д.) как групповые или селективные реагенты (собиратели, осадители и реагенты другого назначения).

При флотации руд, содержащих самородные металлы, в качестве собирателей часто применяют дисульфиды — продукты окисления некоторых сульфгидрильных реагентов, как, например, диксантогениды — $(ROCSS)_2$, тиурамдисульфиды — $(R_2NCSS)_2$ алкилдисульфиды — $(RS)_2$ и т. д. [1]. Образование дисульфидов наблюдается также при осаждении ионов некоторых тяжелых металлов, присутствующих в растворе в высших валентностях (двухвалентная медь, трехвалентные золото и таллий, четырехвалентный палладий и т. д.).

Для проведения термодинамических расчетов равновесий с участием органических сульфгидрильных реагентов необходимо знать окислительно-восстановительные потенциалы этих соединений; эти данные в литературе почти отсутствуют.

Ионы сульфгидрильных соединений по некоторым своим свойствам подобны ионам галогенидов: при их окислении образуются нейтральные молекулы дисульфидов, а последние при восстановлении снова переходят в ионную форму. Эта реакция довольно часто используется в органическом синтезе ([2], стр. 455; [3], стр. 248; [4], стр. 323; [5], стр. 705—706; [6], стр. 148; [7]) и полярографии ([8], стр. 71).

Настоящая статья посвящена изучению окислительно-восстановительных потенциалов ионов диалкилдитиофосфатов. Прочность химической связи между обеими группами молекулы дисульфида определяется плотностью электронного облака между ними — характером центрального ядра группы и строением ее аполярной части.

Атом фосфора в дитиофосфатах сильнее притягивает электронное облако серы и тем самым больше ослабляет связь между симметричными атомами серы дисульфида, чем атом углерода в диксантогенидах. Поэтому ион ксантогената окисляется легче, чем ион дитиофосфата ([9] стр. 286). По той же причине жирные меркаптаны окисляются легче, чем ароматические.

При введении в аполярную группу заместителей с большим сродством к электрону и при большом числе введенных заместителей можно получить даже свободные радикалы — соединения «одновалентной» серы ([10], стр. 151), аналогичные радикалам типа трифенилметана ([11], стр. 45—72]. В аполярных растворителях, сильно сольватирующих молекулу дисульфида, разрыв ее на группы RS облегчается. Обратимость процесса: $2RS' - 2e = (RS)_2$, иногда ставилась под сомнение ([12], стр. 281), но последними работами по окислению цистеина [13] это сомнение было опровергнуто и выяснена причина кажущейся необратимости процесса.

Согласно данным, приведенным в одной из наших работ ([9], стр. 286), реакция окисления иона дитиофосфата иодом полностью обратима. Дитиофосфат окисляется иодом, а, действуя на образовавшийся дисульфид раствором иодистого калия, можно наблюдать выделение иода. Если выделяющийся иод удалять (например, тиосульфатом), он выделяется снова до тех пор, пока весь дисульфид не превратится в ион дитиофосфата, с характерными для него реакциями (образование осадков с ионами тяжелых металлов, с которыми дисульфид не взаимодействует). Аналогично ведут себя и меркаптаны (например, меркаптобензтиазол), но только в этом случае равновесие зависит от кислотности среды, так как меркаптаны — слабые кислоты, тогда как дитиофосфорные кислоты — сильные.

Экспериментальная часть

Приготовление дитиофосфатов. Синтез дитиофосфорных кис[...]т проводился по обычной методике — взаимодействием спиртов с пятисернистым [...]сфором (сводку литературы см. [9], стр. 285). Чтобы реагенты не были загрязнены [...]мологическими продуктами, особое внимание было обращено на чистоту применен[...]го для синтеза спирта. Спирт подвергался сушке и разгонке с дефлегматором; пер[...]й погон отбрасывался, отгонка велась не до конца. При разгонке контролировалась [...]мпература и, если она не соответствовала приведенной в литературе для данного [...]ирта, разгонка повторялась.

Навеска пятисернистого фосфора помещалась в колбу с обратным холодильником, [...]в колбу добавлялся сухой спирт (с небольшим избытком сверх стехиометрического [...]личества). Реакция начиналась на холоду, для окончания реакции колба нагрева[...]сь на водяной бане до прекращения выделения сероводорода. Реакционную массу [...]збавляли абсолютным эфиром и отфильтровывали от непрореагировавшего пятисер[...]стого фосфора. Эфирный раствор дитиофосфорной кислоты нейтрализовали пота[...]ом *, выпавший осадок дитиофосфата калия отфильтровывали, промывали абсолют[...]м эфиром (до бесцветности промывного раствора), растворяли в ацетоне и отфильт[...]вывали ацетоновый раствор от избытка поташа. Ацетоновый раствор упаривали [...]чти досуха, и немного маслянистый осадок дитиофосфата калия несколько раз про[...]вали абсолютным эфиром. Обычно качество полученного препарата было достаточно [...]соким. Если необходима дополнительная очистка, то дитиофосфат калия растворяют [...]минимальном количестве ацетона и высаливают абсолютным эфиром. Такая очистка [...]зволяет получить очень чистый продукт, но с удлинением цепи спирта выход очи[...]енной соли понижается, а амиловый и высшие дитиофосфаты уже не высаливаются [...]иром из ацетонового раствора, и их дополнительная очистка производится промыв[...]й эфиром упаренного ацетонового раствора. Из эфирных промывных растворов [...]осле частичного упаривания можно дополнительно извлечь дитиофосфат калия, [...]решедший в раствор при промывке. Описанным выше путем были получены этило[...]й, пропиловые, бутиловые, амиловые и гексиловый дитиофосфаты калия.

Метиловый дитиофосфат калия был получен иным методом. Эфирный раствор ди[...]тилдитиофосфорной кислоты после отгонки эфира на водяной бане подвергался раз[...]нке в вакууме в токе водорода [14]. Полученная чистейшая диметилдитиофосфорная [...]слота была нейтрализована поташом, а калиевая соль после растворения ее в ацетоне [...]ыла высолена эфиром.

Определение окислительно-восстановитель[...]ого потенциала дитиофосфатов. При определении [...]кислительно-восстановительных потенциалов дитиофосфатов нами были [...]спользованы два метода: определение константы равновесия реакции [...]кисления иона дитиофосфата иодом и измерение окислительно-восстано[...]ительного потенциала компенсационным методом.

а) Определение константы равновесия. Нами [...]ыло замечено ([9], стр. 286), что при титровании дитиофосфатов иодом, [...] крахмалом в качестве индикатора, результаты получаются занижен[...]ными. Особенно неполно протекает реакция при титровании низших [...]итиофосфатов и при наличии в растворе иодистого калия. Неполнота [...]кисления дитиофосфата и зависимость ее от концентрации иодистого [...]алия была использована нами для определения величины константы рав[...]новесия реакции окисления иона дитиофосфата, которая протекает со[...]гласно уравнению:

$$2\,(RO)_2\,PSS^- + J_3^- = (RO)_2\,PSS - SSP\,(OR)_2 + 3J^-,$$

$$K_c = \frac{S\,[J^-]^3}{[J_3^-]\,[Af^-]^2}, \qquad (1)$$

[...]где S — растворимость в воде дисульфида, образующегося в результате [...]окисления иона дитиофосфата; а Af^- — концентрация иона дитиофосфата, [...]которая равна разности исходной концентрации иона дитиофосфата в рас[...]творе за вычетом количества его окисленного иодом (конечно, с учетом [...]разбавления титрующим раствором). Так как растворимость дисульфида [...]в воде очень невелика, то после прибавления первых миллилитров раство-

* Натриевые соли сильнее растворимы в эфире.

ра иода раствор насыщается дисульфидом, и его концентрацию в растворе можно считать постоянной. Концентрациютрииодид-иона можно приняти равной чувствительности иодокрахмальной реакции и в разбавленных растворах тоже постоянной. Тогда выражение константы равновесия можно записать так:

$$K_c = \frac{S}{[J_3^-]} f, \quad \text{где} \quad f = \frac{[J^-]^3}{[Af^-]^2}.$$

Следовательно, изучение равновесия сводится к определению величины фактора пропорциональности f.

Опыты проводились следующим образом: к определенному объему раствора диметилдитиофосфата калия (обычно 50 *мл*) добавлялось 5 *мл* раствора крахмала ([15], стр. 350, только без иодистой ртути), и проба титровалась иодным раствором (0,00915 N) до неисчезающего синего окрашивания. Опыты показали, что для получения устойчивых и воспроизводимых результатов надо применять обратное титрование, т. е. прибавлять небольшой избыток иодного раствора и оттитровывать этот избыток раствором тиосульфата (у нас титр 0,0210 N по иоду). Опыты были проведены с различными добавками иодистого калия (от 0 до 0,4 *г* на 50 *мл* исходного раствора дитиофосфата). При расчете равновесных концентраций иодидных и дитиофосфатных ионов учтено разбавление исходного раствора растворами крахмала, иода и тиосульфата. Кроме того, учтено содержание иодистого калия в титрующем растворе иода — 0,0332 N (иод, окисляя дитиофосфат, тоже превращается в иодистый калий). Результаты опытов для одной исходной концентрации дитиофосфата ($1{,}85 \cdot 10^{-3}$ *г-моль/л*) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Количество прибавленного KJ, *г*	Израсходовано титрованных растворов, *мл*		Суммарный объем раствора, *мл*	Равновесные концентрации, *г-ион/л*		Фактор пропорциональности f
	J_2	$Na_2S_2O_3$		J^-	Af^-	
0	10,85	0,50	66,35	$5{,}42 \cdot 10^{-3}$	$0{,}55 \cdot 10^{-4}$	52,6
0,05	10,50	0,60	66,1	$0{,}98 \cdot 10^{-2}$	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$	49,5
0,10	8,95	0,20	64,2	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	$2{,}30 \cdot 10^{-4}$	51,9
0,15	9,0	0,60	64,6	$1{,}86 \cdot 10^{-2}$	$3{,}55 \cdot 10^{-4}$	51,1
0,20	11,5	2,20	68,7	$2{,}31 \cdot 10^{-2}$	$0{,}49 \cdot 10^{-3}$	51,3
0,25	11,0	2,40	68,4	$2{,}74 \cdot 10^{-2}$	$0{,}61 \cdot 10^{-3}$	55,5
0,30	5,5	0,30	60,8	$3{,}27 \cdot 19^{-2}$	$0{,}80 \cdot 10^{-3}$	54,6
0,40	3,0	0,35	58,4	$4{,}30 \cdot 10^{-2}$	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	51,7

Из таблицы видно, что постоянство фактора пропорциональности соблюдается удовлетворительно. С повышением концентрации иодистого калия в растворе диметилдитиофосфат титруется все менее полно; при добавке 0,4 *г* KJ на 55 *мл* раствора (около 7 *г/л*) оттитровывается всего 26%. Аналогичные результаты получаются и при других исходных концентрациях дитиофосфата в растворе. Можно принять, что значение фактора $f = 50$. При расчете величины константы равновесия реакции (1) выбираем в качестве стандартного состояния не раствор с активностью растворенного дисульфида, равной единице, а раствор, находящийся в равновесии с жидким дисульфидом, т. е. принимаем $S = a = 1$. Концентрацию трииодид-иона в равновесном растворе принимаем равной максимальной чувствительности иодокрахмальной реакции: $1 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л* ([15], стр. 350). Тогда константа равновесия $K_c = 50/10^{-5} = 5 \cdot 10^6$, а стандартный окислительно-восстановительный потенциал иона диметилдитиофосфата будет равен

$$E_0 = 0{,}536 - 0{,}2957 \lg K_c = 0{,}536 - 0{,}02957 \lg 5 \cdot 10^6 =$$
$$= 0{,}536 - 0{,}198 = +0{,}338 \text{ V},$$

0,536 V—стандартный окислительный потенциал трииодид-иона ([16], 65). Учет коэффициентов активности при расчете константы равнове- реакции (1) не производился, так как валентности и число зарядов ов в числителе и знаменателе константы одинаковы, и в разбавленных творах (у нас при опытах ионная сила раствора меньше 0,05) отноше- коэффициентов активности практически равно единице. Наибольшую пределенность в расчет вносит определение концентрации трииодид- а, которую мы приняли равной чувствительности иодокрахмальной кции. Окраска равновесных растворов заметно слабее, чем при обыч- і иодометрическом титровании, поэтому мы склонны считать, что полу- ное нами значение окислительно-восстановительного потенциала ди- фосфата является несколько более благородным, чем оно есть в дей- ительности, но ошибка невелика и, вероятно, не превышает 20—30 mV. я того чтобы проверить это положение и определить величину окисли- ьно-восстановительного потенциала другим, независимым методом, ти поставлены опыты потенциометрического титрования дитиофосфа- ; растворами иода.

б) Потенциометрическое определение окисли- льно-восстановительного потенциала дитиофос- тов. Титрование иодом этилового и гексилового ксантогенатов и кре- ілового дитиофосфата (изомер неизвестен) было проведено Ду-Ритцем [17] чти одновременно с нами. К сожалению, автор не приводит концентраций агентов в растворе и не сообщает, каково выбранное им стандартное стояние. Вид кривых титрования крезилового дитиофосфата позволяет елать заключение о том, что процесс протекает неравновесно, и при ом не соблюдается основное уравнение зависимости потенциала от кон- нтрации окисляемого вещества ([18], стр. 360). Возможно, это было выз- но использованием при эксперименте недостаточно чистого дитиофос- та. Кроме того, автор не устранял диффузионного потенциала и не про- рял электрод сравнения.

Условия проведения наших опытов следующие. Составлена цепь

$$Pt\,|(RO)_2\,PSSK\,(m),\ [(RO)_2\,PSS]_2\,(s),\ 0{,}1\ N\,KCl\ \ 0{,}1\ N\,KCl,\ Hg_2Cl_2\,|\,Hg.$$

іектродом сравнения служил 0,1 N каломельный полуэлемент, потен- іал которого устанавливался по водородному и был равен 0,335 V. Для ;транения диффузионного потенциала левый полуэлемент заполнялся ікже 0,1 N раствором хлористого калия, при концентрации дитиофос- ата не выше 10^{-2} *г-моль/л*. При титровании дитиофосфата раствор в левом олуэлементе перемешивался стеклянной мешалкой. Раствор иода был 01—0,1 N, в зависимости от исходной концентрации дитиофосфата в рас- воре, потенциометр «Эталон», температура 25° С.

Для реакции окисления иона дитиофосфата:

$$2\,(RO)_2\,PSS' - 2e = (RO)_2\,PSS\text{-}SSP\,(OR)_2, \tag{2}$$

ютенциал электродного процесса может быть записан так:

$$E_0 = E - \frac{0{,}05914}{2}\lg\frac{a_{Af_2}}{(c_{Af^-}\gamma_{Af^-})^2} = \\ = E + 0{,}05914\lg a_{Af^-} - 0{,}02957\lg a_{Af_2}. \tag{3}$$

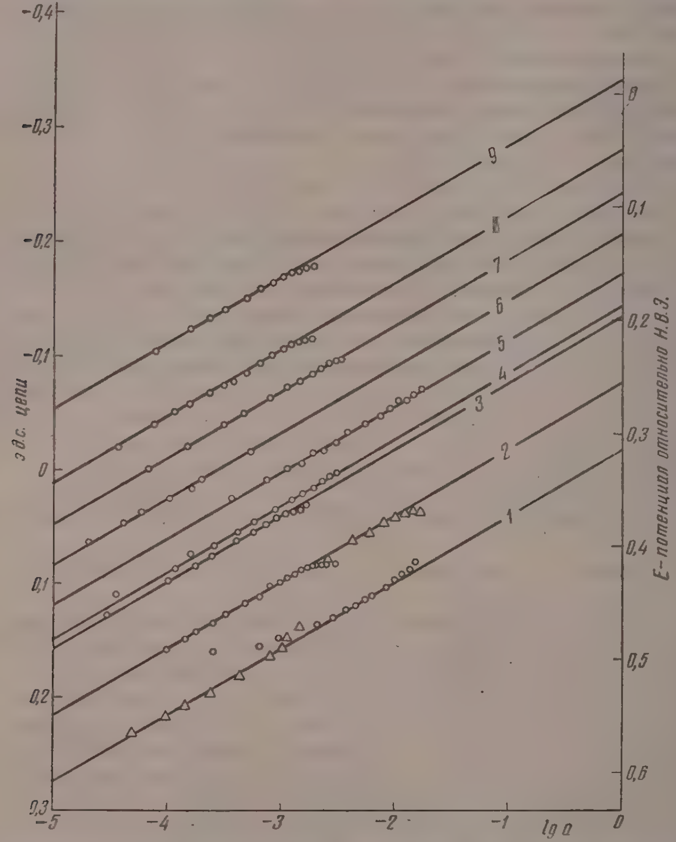
Так как в качестве вещества в стандартном состоянии нами принят кидкий (а для метилового и изопропилового дитиофосфатов — твердый) цисульфид, то активность его равна единице и формула приобретает вид:

$$E_0 = E + 0{,}05914\lg c_{Af^-}\gamma_{Af^-} = E + 0{,}05914\lg a_{Af^-}$$

или

$$E_0 = E' + E_к + 0{,}05914 \lg a_{Af^-},$$

где E' — э. д. с. цепи или потенциал инертного электрода относительно каломельного электрода сравнения, $E_к$ — потенциал каломельного полуэлемента по водороду, E_0 — стандартный потенциал процесса (2) по водородному электроду и a_{Af^-} — активность ионов дитиофосфата в растворе. Коэффициенты активности отдельных ионов являются термодинамически неопределимыми величинами. Согласно гипотезе Мак-Иннеса в рас-



Окислительно-восстановительные потенциалы диалкилдитиофосфатов: *1* — метиловый; *2* — этиловый; *3* — изопропиловый; *4* — *н*-пропиловый; *5* — изобутиловый; *6* — *н*-бутиловый; *7* — *н*-изоамиловый; *8* — *н*-амиловый; *9* — *н*-гексиловый

творе хлористого калия коэффициенты активности ионов калия и хлора равны между собою и равны коэффициенту активности хлорида калия. Используя это предположение, выразим коэффициенты активности ионов дитиофосфатов через коэффициент активности хлорида калия. В результате специальных исследований нами найдено, что

$$\lg \gamma_{Af^-} = \lg \gamma_{KCl} + (0{,}15 + 0{,}05\ n)\mu_c,$$

где n — число атомов углерода в аполярном радикале или в молекуле спирта, из которого приготовлен дитиофосфат, а μ_c — ионная сила ра-

а. Необходимо отметить, что вычисленные по этой формуле коэффи-ты активности спиртовых дитиофосфатов пригодны именно для «ион- атмосферы», созданной хлоридом калия, так как они найдены из ветствующей реакции ($TlAf + Cl^- = TlCl + Af^-$) и являются коэффи-тами активности в смеси электролитов, а не коэффициентами актив- и чистых дитиофосфатов. Ошибка же от использования гипотезы Мак-эса при ионной силе около 0,1 не превышает точности измерений по-иалов при работе с органическими анионами.

Таблица 2

	E_0, V	ΔE_0, V
Диметилдитиофосфат	+0,315	
Диэтилдитиофосфат	+0,255	0,060
Дипропилдитиофосфат	+0,187	0,068
Дибутилдитиофосфат	+0,122	0,065
Диамилдитиофосфат	+0,050	0,072
Дигексилдитиофосфат	—0,015	0,065
Диизопропилдитиофосфат *	+0,196	0,038
Диизобутилдитиофосфат	+0,158	0,072
Диизоамилдитиофосфат	+0,086	

* Спирты, из которых изготовлены изомерные дитиофосфаты имеют разветвление на конце углеводородной цепи: пропанол-2; 2-метилпропанол-1; 2-метилбутанол-4.

Определение стандартного потенциала по потенциометрическим изме-иям лучше всего осуществлять графически. При этом по оси y с одной оны откладываются э. д. с. цепи, а с другой — сумма $E' + E_к$, т. е. нциал инертного электрода относительно водородного электрода ащая внимание на знак э. д. с. цепи); по оси x откладываются логариф- активности ионов дитиофосфата. Активность подсчитывается умноже-и концентрации неокисленного дитиофосфата на коэффициент актив-и [формула (5)] для данной ионной силы раствора с учетом разбавле- исходного раствора титрующим; концентрация неокисленного дитио-фата получается как разность между его первоначальной концентраци-и молярностью прибавленного окислителя (иодного раствора), тоже четом разбавления. Большое значение имеет точное определение ис-ной концентрации. Мы определяли ее потенциометрическим титрованием квотной части исходного раствора дитиофосфата (без добавления KCl) твором азотнокислого серебра с установкой титра последнего ксан-натным методом ([19], стр. 137). Титры растворов иода и азотно-лого серебра должны быть увязаны между собою, иначе будут наблю-ься ошибки при определении стандартного потенциала в области низ- концентраций дитиофосфата.

На рисунке изображены результаты определения величин стандарт- потенциалов окисления спиртовых дитиофосфатов по изложенной одике. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые ии с углом наклона, определяемым теорией (0,05914). Некоторые не-чительные отклонения наблюдаются в начале титрования (особенно -дибутилдитиофосфата), а у диметилдитиофосфата и в конце (обратимое новесие).

Величина стандартного потенциала получается экстраполяцией пря- до ее пересечения с ординатой точки $\lg a = 0$ или $a_{(RO)_2PSS'} = 1$.

Таблица 3

Прибавлено раствора иода, *мл*	c_{Af^-}	$\lg a_{Af^-}$	E'	$E = E' + E_к$	0,059141 $g a_{Af'}$	E_0
—	$2{,}010 \cdot 10^{-3}$	—2,756	—0,180	+0,155	—0,164	—0,0
2,0	$1{,}774 \cdot 10^{-3}$	—2,820	—0,179	+0,156	—0,167	—0,0
4,0	$1{,}546 \cdot 10^{-3}$	—2,879	—0,176	+0,159	—0,170	—0,0
6,0	$1{,}327 \cdot 10^{-3}$	—2,946	—0,174	+0,161	—0,174	—0,0
8,0	$1{,}117 \cdot 10^{-3}$	—3,021	—0,171	+0,164	—0,179	—0,0
10,0	$0{,}914 \cdot 10^{-3}$	—3,108	—0,165	+0,170	—0,184	—0,0
12,0	$0{,}718 \cdot 10^{-3}$	—3,212	—0,160	+0,175	—0,190	—0,0
14,0	$0{,}529 \cdot 10^{-3}$	—3,345	—0,152	+0,183	—0,198	—0,0
16,0	$0{,}346 \cdot 10^{-3}$	—3,529	—0,142	+0,193	—0,209	—0,0
17,0	$0{,}258 \cdot 10^{-3}$	—3,657	—0,134	+0,201	—0,216	—0,0
18,0	$0{,}170 \cdot 10^{-3}$	—3,837	—0,124	+0,211	—0,227	—0,0
19,0	$0{,}084 \cdot 10^{-3}$	—4,142	—0,104	+0,231	—0,245	—0,0
20,0	Конец титрования					

Определенные таким образом значения стандартных потенциалов с… раны в табл. 2.

Для того чтобы проиллюстрировать степень точности, достигаем… при экспериментах, и общий характер кривой титрования, приведем р… чет стандартного потенциала по формуле (4) для дигексилдитиофосфа… Условия опыта были следующими: 100 *мл* раствора дитиофосфата тит… вались 0,0100 *N* раствором иода при 25° С, как описано выше. Расчет п… веден в табл. 3, в которой для сокращения даны только буквенные об… начения слагаемых формулы (4).

Коэффициент активности иона дигексилдитиофосфата, подсчитанн… по формуле (5), равен 0,855 при ионной силе 0,1; он очень мало изменяе… к концу титрования, когда ионная сила раствора становится равной 0,… вследствие разбавления титруемого раствора раствором иода (ионная с… этого раствора после превращения иода в иодистый калий равна 0,03… Поправка от введения коэффициента активности равна примерно 4 m… $E_к = +0{,}335$V.

Результат расчета по формуле (4) тот же, что и при графическом мет… определения стандартного окислительно-восстановительного потенци… дигексилдитиофосфата (табл. 2 и рисунок). Постоянное значение E… = — 0,015 V устанавливается вскоре после начала титрования и колебле… в пределах 1 mV, а отклонение установившегося значения E_0 от нач… ного (до добавления иода) составляет всего 6 mV (для других дитиофос… тов даже меньше).

Обсуждение результатов

Окисление диметилдитиофосфата иодом было изучено двумя нез… симыми методами (химическое равновесие и потенциометрическое ти… вание). Получено удовлетворительное совпадение величин окислитель… потенциалов, если учитывать те допущения, которые были сделаны … вычислении константы равновесия из данных, найденных при изуче… химического равновесия. В отношении точности и достоверности сле… отдать предпочтение данным, полученным методом потенциометричес… титрования, а значение, вычисленное из константы равновесия, мо… рассматривать как величину, подтверждающую обратимость процесс… значения, полученные потенциометрическим методом.

При удлинении углеводородной цепи радикала RO на одно звено … окислительный потенциал повышается на 65—72 mV, если принять в … честве стандартного состояния жидкий дисульфид. Причина этого я… ния заключается в том, что при выбранном нами стандартном состоя…

нциал зависит от растворимости в воде продукта реакции окисле- — соответствующего дисульфида [формула (3)]. Как было показано ранее ([9], стр. 261 и 274), растворимость жидких органических ве- в, членов одного гомологического ряда, уменьшается в 4,25 раза при пении цепи на одно звено CH_2. Это положение справедливо для любых логических рядов, независимо от характера полярной части моле- . В составе молекулы дисульфида, получающегося при окислении дитиофосфата, имеются четыре радикала, и изменение растворимости льфида при удлинении углеводородной цепи каждого радикала на звено CH_2 будет равно $(4,25)^4 = 326$ раз ([9], стр. 267), чему соот- вует повышение стандартного окислительного потенциала на)57 lg 326=0,0743 V. Полученные нами опытные значения (табл. 2) не- ько меньше этой вычисленной величины. Это расхождение можно объ- ть либо изменением сродства к электрону в гомологическом ряду, либо что при потенциометрическом титровании образуются пересыщенные воры дисульфидов в воде, что связано с крайне низкой их раствори- ью. Мы склонны считать вторую причину более соответствующей твительности и предлагаем для стандартных потенциалов реакции гомологическом ряду алкилдитиофосфатов, образующих жидкие ди- льфиды, следующую формулу:

$$E_n^0 = +0,25 - 0,074\,(n - 2), \qquad (6)$$

n — число углеродных атомов в радикале дитиофосфата или молекуле эта, из которого приготовлен дитиофосфат.

Дитиофосфаты с разветвленной на конце цепью окисляются немного днее, чем дитиофосфаты с нормальной, неразветвленной цепью — потенциал на 36 mV благороднее. Потенциал изопропилового дитио- фата отличается от потенциала изобутилового всего на 38 mV и почти ен потенциалу нормального пропилового, что вполне согласуется с тем тоятельством, что дисульфид, получающийся при окислении этого ди- фосфата — твердый (т. пл. 91—92° С) и обладает вследствие этого по- женной растворимостью. Кроме того, надо учитывать, что изопропило- спирт — вторичный, что также сказывается на величине потенциала.

Потенциалы дитиофосфатов для двух стандартных состояний связаны дующим соотношением: $E'_{0,\mathrm{p}} = E_0 - 0,02957 \lg S$, где E_0 — стандарт потенциал для жидкого дисульфида, а $E'_{0,\mathrm{p}}$ — для растворенного. Растворимость диалкилдитиофосфатдисульфидов в воде очень низка, ам удалось определить только растворимость метильного соединения. еделение выполнено двумя методами. Первый метод — взаимодей- ием насыщенного раствора дисульфида с избытком иодистого калия, того в количестве около 60 *г/л* [реакция, обратная реакции (1)] и от- ровывание выделяющегося иода (еще одно подтверждение обратимости цесса окисления дитиофосфата иодом, так как в данном случае дисуль- окисляет иодистый калий) раствором тиосульфата. Этим методом рас- римость диметилдитиофосфатдисульфида в воде при 25° С найдена ной $4 \cdot 10^{-5}$ *г-моль/л* (теплота растворения примерно 10 *ккал*). Второй од основан на помутнении раствора диметилдитиофосфата калия при рования его иодом за счет выделения образовавшегося дисульфида. йдена растворимость $7 \cdot 10^{-5}$ *г-моль/л*. Первая величина более надежна, как при втором методе растворимость повышается вследствие пере- щения раствора и выделения дисульфида не в твердом, а в жидком виде. пользуя первое значение, находим окислительно-восстановительный генциал процесса

$$2\,(CH_3O)_2PSS^- - 2e = (CH_3O)_2PSS - SSP(OCH_3)_2\ (\mathrm{p-p}), \qquad (7)$$

$$E'_{0,\mathrm{p}} = E_0 - 0,02957 \lg 4 \cdot 10^5 = +0,315 + 0,130 = +0,445\ \mathrm{V}.$$

Этот стандартный потенциал вычислен для диметилдитиофосфатдисульфида, который при 25° С является твердым телом (т. пл. 51—52° С), как диизопропилдитиофосфатдисульфид (т. пл. 91—92° С).

Для всех остальных дитиофосфатов, дисульфиды которых при 25° являются жидкими

$$E_0 = +0{,}435\ \mathrm{V},\ \text{а}\ S_n^c = 5\cdot 10^{-7} : 326^{(n-2)}.$$

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал реакции практически не зависит от длины цепи углеводородных радикалов аполярных групп дитиофосфата, что отмечалось нами ранее ([9], стр. 27) и является характерной константой всего ряда, позволяющей оценить относительную легкость ионизации молекулы дисульфида.

Выводы

1. Показана обратимость процесса окисления дитиофосфатов под...
2. Определены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы алкилдитиофосфатов для системы, в которых в качестве стандартного состояния принят жидкий дисульфид.
3. Изучено влияние длины углеводородной цепи радикалов дитиофосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала и предложена формула для расчета потенциала как функции числа углеродных атомов радикала.
4. Отмечено влияние изостроения аполярной группы дитиофосфата на величину окислительно-восстановительного потенциала.
5. Определена растворимость диметилдитиофосфатдисульфида в воде при 25° С и предложена формула для расчета растворимости дисульфидов других дитиофосфатов.
6. Рассчитан стандартный окислительно-восстановительный потенциал гомологического ряда дитиофосфатов при стандартном состоянии раствор дисульфида в воде с активностью, равной единице.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступила 11.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. III, Металлургиздат, 19...
2. Синтезы органических препаратов, сборник 2, ИИЛ, 1949.
3. Синтезы органических препаратов, сборник 3, ИИЛ, 1952.
4. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. II, ИИЛ, 19...
5. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов красителей, Госхимиздат, 1950.
6. П. Каррер, Курс органической химии, ОНТИ, 1938.
7. Hinsberg, Ber., 41, 632, 1908.
8. С. Вавзонек, Полярография органических соединений, сборник «Методы анализа органических соединений», ИИЛ, 1951.
9. И. А. Каковский, Тр. Ин-та горн. дела АН СССР, 3, 1956.
10. В. Хюккель, Теоретические основы, органической химии, т. 1, ИИЛ, 19...
11. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИИЛ, 1948.
12. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИИЛ, 19...
13. I. M. Kolthoff, W. Stricks, N. Tonaka, J. Amer. Chem. Soc., 7..., 4739, 1955.
14. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. ..., № 1, 121, 1953.
15. И. М. Кольтгофф, Объемный анализ, т. 2. Госхимиздат, 1932.
16. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в ...ных растворах, ИИЛ, 1954.
17. K. Du-Rietz, Vetensk. Akad. Handl., 24, 257, 1953.
18. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
19. И. А. Каковский, Тр. II научно-технической сессии Института «Механобр», Металлургиздат, 1952.

REDOX POTENTIALS OF DITHIOPHOSPHATES

1. Kakovskiĭ, B. A. Stepanov, O. F. Ryazantseva, and *N. V. Serebryakova*

(Sverdlovsk)

Summary

A method has been described for the synthesis of pure dithiophosphates and it has shown that oxidation of alkyldithiophosphate ions by elementary iodine is a rever process. The standard redox potential of dimethyldithiophosphate has been deter- ed by means of two independent (potentiometric titration and chemical equilibrium) ıods. The effect of the hydrocarbon chain length of alkyldithiophosphate radicals on redox potential values (standard state — liquid disulfide) has been investigated and 'mula has been proposed for calculating the potential as a function of the number of on atoms in the radical chain. It has been observed that the isostructure of the non- r dithiophosphate group affects the redox potential values. The solubility of dime- dithiophosphate disulfide in water at 25° C has been determined and a formula has presented for calculating the solubility of other disulfides of this series. The standard x potential for the homologous series of alkyldithiophosphates (+0.435v.) has been ılated for the standard state — aqueous solution of disulfide with activity = 1, uti .g solubility values of the disulfides. A discussion has been presented of the experi- tal data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК K_2CO_3, Na_2CO_3, Al_2O_3 И SiO_2 НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ ОКИСИ ЖЕЛЕЗ УГЛЕМ

С. С. Лисняк и Г. И. Чуфаров

Исследования влияния добавок на восстановление окислов желе различными видами углей проводились в работах [1—4]. В них было ус новлено, что скорость восстановления зависит от вида твердого восс новителя, а также от введения в исходную шихту различных добаво соли щелочных и щелочно-земельных металлов увеличивают скорос восстановления.

Учитывая большую сложность и специфичность влияния добавок восстановление окислов металлов необходимы дальнейшие исследован в этой области. Тем более, что это направление исследований предста ляет большой теоретический и практический интерес.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и методика исследования. Ма нитная окись была получена окислением губчатого железа двуокисью углерода п 800° С. Восстановителями служили ачесоновский графит и древесный уголь (березовый прокаленные без доступа воздуха при 1180° С в течение 2 час., и обезгаженные в вак уме при 1100° С в течение 10—20 час. Добавками служили химически чистые Na_2C K_2CO_3, Al_2O_3 и SiO_2. Соли Na_2CO_3 и K_2CO_3 предварительно просушивались при 110 120°, а Al_2O_3 и SiO_2 прокаливались в вакууме при 900° С.

Исходная смесь готовилась путем тщательного перемешивания и совместного тирания окисла (77 вес.%) и графита или угля (23%) в агатовой ступке. К пригото ленной смеси добавлялась порошкообразная добавка. Количество добавляемых Na_2C и K_2CO_3 составило 1%, а Al_2O_3 и SiO_2 — 5 вес.% по отношению к окислу. После это смесь снова перемешивалась и истиралась. В опытах без добавки исходная смесь ок ла и углерода истиралась дополнительно точно такое же время, как это делало после введения добавки. Навеска исходной смеси бралась такой, чтобы количест окисла и углерода было во всех опытах одинаковым.

Опыты проводились на установке, схема которой приведена на рис. 1. До нача опыта навеска обезгаживалась на холоду, а затем с подогревом при 400° С. Все опы были проведены в вакууме с непрерывной откачкой газообразных продуктов ре ции форвакуумным и диффузионным насосами *7*. Контроль за убылью в весе осуще влялся при помощи пружинных кварцевых весов *3* и микрокатетометра *2*.

Установка позволяла производить анализ состава газообразных продуктов ре ции, не прерывая опыта. Это достигалось при помощи двух параллельно установл ных ловушек *6*, в которых попеременно вымораживалась двуокись углерода жидк азотом. Отключением одной из ловушек и испарением CO_2 в известном объеме опре лялось количество двуокси углерода путем измерения давления. Количество ок углерода определялось по разности между убылью в весе и количеством CO_2

По составу газообразных продуктов реакции и по убыли в весе определялась с пень восстановления — отношение количества отнятого кислорода с момента нача реакции к общему количеству кислорода, находившегося в исходной навеске окис

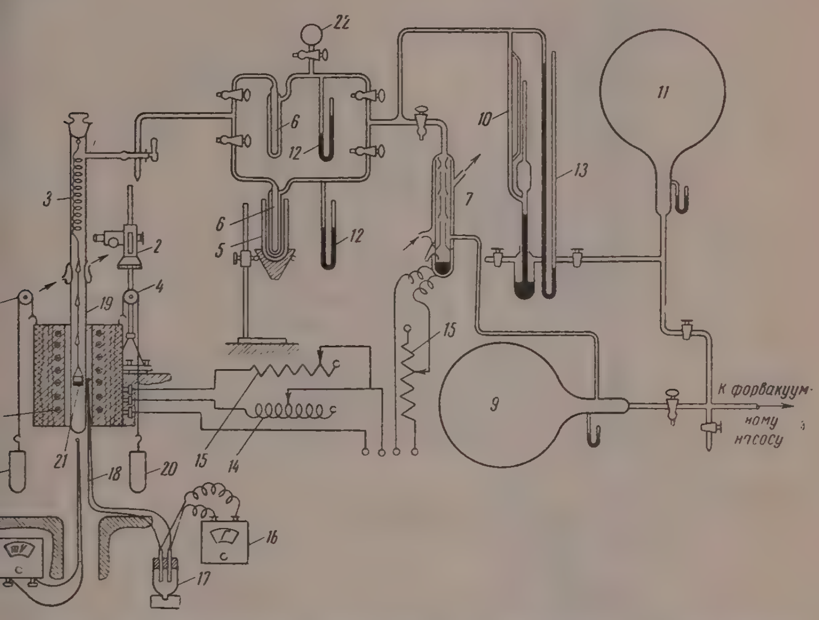
Для вычисления скорости процесса определялось количество отнятого кислоро выраженное в процентах к исходному количеству за определенный промежуток в мени.

Результаты опытов. Исследование восстановления Fe_3 древесным углем с добавками проводилось в температурной области 80 900°, а восстановление графитом в основном при 950—1050° С.

Из рис. 2 видно, что добавки K_2CO_3 и Na_2CO_3 увеличивают скорос восстановления Fe_3O_4 древесным углем. При этом обе добавки при 800°

ствуют вначале примерно в одинаковой степени, они увеличивают рость восстановления в три раза. По мере дальнейшего восстановления этой температуре добавка K_2CO_3 оказывала несколько большее влия-

Исследование влияния всех четырех добавок при восстановлении дреным углем проводилось при 850° С. В этом случае за 40 мин. в опыте добавки была достигнута степень восстановления, равная 10%, с докой Na_2CO_3 она была 55%, а с добавой K_2CO_3 за это же время образец восстановлен примерно на 75%. Добавка Al_2O_3 уменьшает скорость становления, а SiO_2 не оказывает существенного влияния на скорость цесса.



1. Схема экспериментальной установки: *1* — электропечь; *2* — микрокатето-; *3* — пружинные весы; *4* — блоки; *5* — сосуд Дьюара; *6* — ловушки; *7* — насос мюра; *8* — милливольтметр; *9* — форвакуумная колба; *10* — манометр Мака; *11* — колба резервного вакуума; *12* — закрытый манометр; *13* — открытый нометр, *14* — ЛАТР-1; *15* — реостаты; *16* — гальванометр; *17* — термостат; термопары; *19* — кварцевая трубка; *20* — противовесы; *21* — кварцевый тигелек; *22* — колба измерения объемов

Характерным для восстановления Fe_3O_4 древесным углем является что скорость по мере течения процесса уменьшается; при этом ни в од из опытов этой серии не было достигнуто полного восстановления. 900° С восстановление без добавки начинается со значительной скостью. За 2 часа была достигнута степень восстановления, равная 60%. ако после этого процесса сильно замедляется и в течение последую 4 час. образец был довосстановлен всего на 15%. Добавка Na_2CO_3 этой температуре, увеличивая скорость восстановления в начале прова, мало сказывается на полноте восстановления. После достижения ени восстановления, равной 82%, процесс практически прекращается. На рис. 3 представлены результаты опытов по восстановлению Fe_3O_4 фитом с добавками K_2CO_3, Na_2CO_3, Al_2O_3 и SiO_2. В этом случае добавки O_3 и Na_2CO_3 так же, как и при восстановлении древесным углем увелиают скорость процесса. Однако эффект ускорения при восстановлении фитом оказался значительно бо́льшим, чем при восстановлении дре-

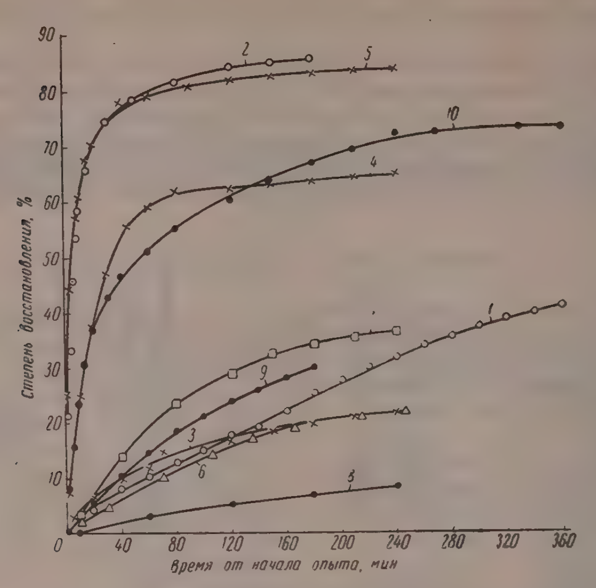


Рис. 2. Восстановление Fe_3O_4 древесным углем с добавками: *1*, *2* — K_2CO_3 при 800 и 850° С; *3*, *4*, *5*—Na_2CO_3 при 800, 850 и 900° С соответственно; *6* — Al_2O_3, при 850° С; *7* — SiO_2 при 850° С; *8*, *9*, *10*— без добавки соответственно при 800, 850 и 900° С

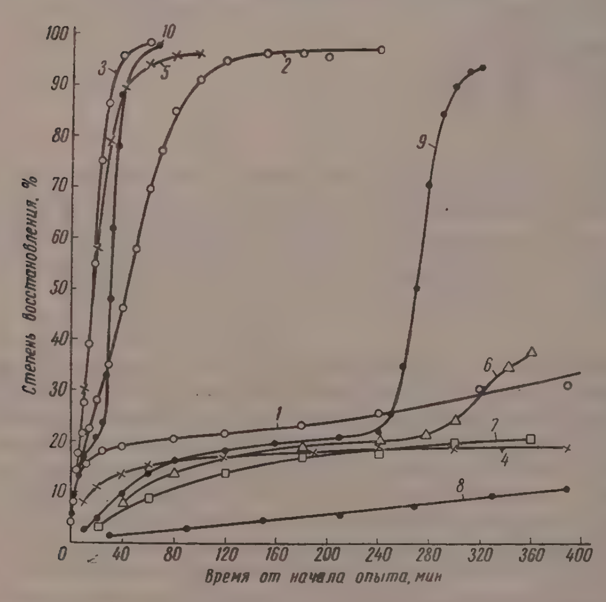


Рис. 3. Восстановление Fe_3O_4 графитом с добавками: *1*, *2*, *3* — K_2CO_3 при 850, 900 и 950° С соответственно; 4,5 — Na_2CO_3 при 950 и 1000° С; *6* — Al_2O_3 при 1000° С; *7* — SiO_2 при 1000° С; *8*, *9*, *10* — без добавки при 950, 1000 и 1050° С соответственно

сным углем. При 950° в опыте без добавки за 1 час образец восстановился всего лишь на 1—2%, с добавкой Na_2CO_3 восстановление достигло 5%, зато добавка K_2CO_3 увеличивала скорость процесса настолько, что за это же время было достигнуто почти полное восстановление.

Вследствие того, что добавка K_3CO_3 очень сильно увеличивает скорость реакции, опыты с этой добавкой проводились при более низких температурах 850—900° С.

Опыты по влиянию добавок Al_2O_3 и SiO_2 проводились при 1000° С. Эти добавки практически не изменяют при этой температуре скорости восстановления Fe_3O_4 до степени восстановления, равной 20—21%.

В отличие от древесного угля на всех кинетических кривых восстановления графитом обнаружен минимум скорости процесса при 20—21% восстановления (рис. 4).

Анализ состава выделяющихся газообразных продуктов реакции показал, что восстановление Fe_3O_4 обоими видами углей, как без добавок, так и с добавками, протекает с изменением их состава в сторону уменьшения концентрации CO_2 по мере протекания процесса; в конце восстановления выделяется практически чистая окись углерода.

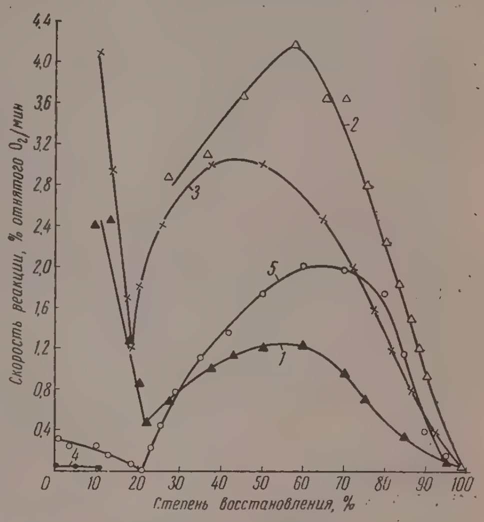


Рис. 4. Скорость восстановления Fe_3O_4 графитом с добавками: 1, 2 — K_2CO_3 при 900 и 950° С; 3 — Na_2CO_3 при 1000° С; 4, 5 — без добавки при 950 и 1000° С

При этом введение добавки и изменение температуры существенно не сказывается на составе газообразных продуктов реакции. Однако обнаруживается существенное отличие состава газа при переходе от древесного угля к графиту. В последнем случае концентрация CO_2 в газе значительно выше, чем при восстановлении древесным углем, несмотря на то, что опыты с графитом проводились при более высоких температурах.

В случае применения графита в начале процесса (5% восстановления) в газообразных продуктах реакции содержится около 82% CO_2 и 18% CO, а при степени восстановления равной 21% (соответствующей полному переходу Fe_3O_4 в FeO), в газе содержится примерно 30% CO_2 и 70% CO.

При восстановлении древесным углем концентрация CO_2 в газе в начале процесса равна 45%, а при степени восстановления равной 21% двуокиси углерода в газообразных продуктах реакции содержится в среднем 15%.

Обсуждение результатов

Восстановление окислов железа различными видами углей, как показано в работах [5—7], протекает через посредство газообразной окиси углерода, т. е. по схеме:

$$Fe_xO_{y(т)} + CO_{(г)} \rightarrow Fe_xO_{y-1(т)} + CO_{2(г)}, \quad (1)$$

$$CO_{2(г)} + C_{(т)} \rightarrow CO_{(г)}. \quad (2)$$

Согласно такому представлению, увеличение скорости восстановления магнитной окиси железа при переходе от графита к древесному углю объясняется тем, что для графита скорость реакции образования окиси

углерода (2) ниже, чем для древесного угля. Подтверждением могут служить данные по составу образующихся газообразных продуктов восстановления. Концентрация окиси углерода при восстановлении древесным углем значительно выше, чем графитом. Кроме того, опытами, проведенными в нашей лаборатории установлено, что скорость газификации используемого древесного угля двуокисью углерода больше, чем скорость газификации графита.

При восстановлении магнитной окиси железа твердым углеродом добавки K_2CO_3 и Na_2CO_3 могут ускорять как реакцию (1), так и реакцию (2), а тем самым и суммарный процесс [8—12].

Влияние добавок может быть связано, во-первых, с образованием поверхностных химических соединений, облегчающих акты адсорбционно-химического взаимодействия на поверхности окисла и угля, а, во-вторых, с внедрением атомов или ионов щелочного металла в решетку реагирующих веществ. Это приводит к увеличению реакционной способности угля и к облегчению перестройки кристаллической решетки окисла.

По-видимому, образование поверхностных соединений и внедрение атомов или ионов щелочного металла происходит через предварительное разложение добавки на $Me_2O + CO_2$ с последующим испарением и адсорбцией Me_2O на реакционных поверхностях окисла и графита. Если исходить из этого, становится понятным увеличение эффекта ускорения с возрастанием температуры. Добавки K_2CO_3 и Na_2CO_3 в большей степени ускоряют восстановление Fe_3O_4 графитом, когда температуры были выше, чем при восстановлении древесным углем.

Полученный экспериментальный материал по восстановлению Fe_3O_4 графитом и древесным углем с добавками Al_2O_3 и SiO_2 показывает, что эти добавки в исследованной области температур или не оказывают влияния на скорость процесса, или ее снижают. Такое поведение связано с тем, что они могут присутствовать либо в качестве инертных примесей, как это наблюдалось в работе [13], либо они образуют поверхностные соединения типа алюминатов или силикатов, как это указано в работе [14].

Сравнение кинетических кривых по восстановлению древесным углем и графитом в вакууме указывает на разный характер их восстановления. Составы образующихся газообразных продуктов реакции при восстановлении Fe_3O_4 графитом до степени восстановления, равной 21%, соответствуют области устойчивости FeO. В данном случае восстановление до металлического железа не будет протекать до тех пор, пока Fe_3O_4 полностью не восстановится до FeO. После 21% восстановления образующаяся газовая фаза соответствует области устойчивости железа. В этих условиях закись железа восстанавливается до металлического железа. Таким образом, состав газообразных продуктов восстановления, а также минимум на кинетических кривых при восстановлении графитом показывают, что процесс протекает при наличии одной зоны сочленения (в начале Fe_3O_4/FeO, а затем FeO/Fe). Ранее это было показано рентгеноструктурными исследованиями продуктов восстановления окислов железа графитом [5].

При восстановлении окислов железа древесным углем уже при степени восстановления Fe_3O_4 порядка 10%, т. е. когда Fe_3O_4 полностью еще не восстановилось до FeO, состав газовой фазы ($\sim$ 27% CO_2) устанавливается таким, что становится возможным появление металлического железа. Это обстоятельство, а также и то, что на кинетических кривых восстановления древесным углем отсутствует минимум указывает на одновременное протекание процесса на двух реакционных зонах (Fe_3O_4/FeO и FeO/Fe). Действительно, при степени восстановления Fe_3O_4, равной 30%, продукты реакции, как показал рентгеноструктурный анализ, состоят из Fe_3O_4, FeO и Fe. В этом случае, когда в глубине образца имеется еще значительное количество Fe_3O_4, на поверхности вюстита восстановление создает такой избыток железных ионов, который приводит к образованию решетки металлического железа.

Выводы

1. Проведено исследование кинетики восстановления магнитной окиси железа древесным углем и графитом в вакууме с добавками K_2CO_3, Na_2CO_3, Al_2O_3 и SiO_2 в температурной области 800—1050°.

2. Восстановление древесным углем протекает при более низких температурах, чем графитом. Это объясняется тем, что скорость образования окиси углерода, через посредство которой реализуется процесс в случае применения древесного угля, оказывается выше, чем в случае графита.

3. Установлено, что добавки Na_2CO_3 и K_2CO_3 увеличивают скорость восстановления. Добавка K_2CO_3 в большинстве случаев оказывает значительно большее влияние, чем Na_2CO_3. Ускоряющее влияние этих добавок связывается с образованием поверхностных химических соединений и с внедрением атомов или ионов щелочного металла в решетку окисла и графита или угля, облегчающих акты адсорбционного и кристаллохимического взаимодействий.

4. Добавки Al_2O_3 и SiO_2 при восстановлении могут присутствовать либо в качестве инертных примесей и не оказывать существенного влияния на скорость процесса, либо образовывать соединения типа алюминатов или силикатов железа, снижающих скорость восстановления. Кроме того, эти добавки могут уменьшать скорость образования окиси углерода.

5. На основании полученного материала по составу газообразных продуктов реакции, а также по кинетическим и рентгеноструктурным данным установлено, что восстановление магнитной окиси железа древесным углем в вакууме протекает одновременно на двух реакционных зонах, а графитом при наличии одной реакционной зоны.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт металлургии
Свердловск

Поступила
12.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. C. Wiliams a. R. A. Pagatz, Industr. and Engng Chem., 28, 130, 1936.
2. K. Iwasé a. K. Fukusima, Sci. Rep. Tôhoku, Imp. Univ., 22, 301, 1933.
3. H. Susukida a. K. Sono, Chem. Abstrs, 47, 956, 1953.
4. С. С. Лисняк, Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Докл. АН СССР, 116, 656, 1957.
5. В. П. Архаров, В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров, Ж. физ. химии, 29, 272, 1955.
6. О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, 41, Металлургиздат, Свердловск — Москва, стр. 499, 140.
7. П. В. Гельд, О. А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, Металлургиздат, Свердловск, 1957, стр. 137—188.
8. П. В. Гельд, О. А. Есин, Н. Н. Серебренников, Тр. Уральск. политехн. ин-та, Сб. 49, 61, 1954.
9. Э. В. Брицке, К. Х. Тагиров, И. В. Шманенков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1, 13, 1941.
10. H. S. Taylor a. H. A. Neville, J. Amer. Chem. Soc., 43, 2055, 1921.
11. E. Berl, Trans. Faraday Soc., 34, 1040, 1938.
12. И. Е. Ададуров и Б. А. Григорьев, Ж. прикл. химии, 9, 1951, 1936.
13. С. С. Лисняк, Канд. диссерт. Уральск. политехн. ин-т, Свердловск, 1955.
14. Б. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров, Ж. физ. химии, 30, 1739, 1956.

THE EFFECT OF K_2CO_3, Na_2SO_3, Al_2O_3 AND SiO_2 ADDITIONS ON THE KINETICS OF MAGNETIC IRON OXIDE REDUCTION BY GRAPHITE AND WOOD CHARCOAL

S. S. Lisnyak* and *G. I. Chufarov* *(Sverdlovsk)

Summary

The kinetics of reduction in vacuum of magnetic iron oxide by wood charcoal and graphite in the presence of K_2CO_3, Na_2CO_3, Al_2O_3 and SiO_2 additions have been studied over the temperature range 800—1050° C.

Reduction by charcoal takes place at lower temperatures than by graphite. This is explained by the fact that the rate of carbon monoxide formation through which the process proceeds is higher in the case of charcoal than of graphite.

The addition of Na_2CO_3 and K_2CO_3 has been found to increase the reduction rate. In most cases the addition of K_2CO_3 exerts a greater effect than the addition of Na_2CO_3. The accelerating effect of these additions is associated with the formation of surface chemical compounds and with the incorporation of the alkaline metal ions or atoms in the oxide and graphite or charcoal lattice, facilitating the adsorptive and crystallochemical interactions.

Al_2O_3 and SiO_2 additions may be present either as inert impurities during the reduction, not exerting any significant effect on the process or they may form compounds of the type of aluminates or silicates, lowering the reduction rate. Moreover, these additions may diminish the rate of carbon monoxide formation.

On the basis of data on the gaseous products composition and on the kinetics and x-ray analyses it has been found that reduction of magnetic iron oxide by charcoal in vacuum proceeds simultaneously in two reaction zones and by graphite in a single reaction zone.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТВЕРДОГО ПРОДУКТА РЕАКЦИИ НА СКОРОСТЬ ДЕГИДРАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Г. В. Сакович

Существенной чертой топохимических реакций разложения является лосредственный контакт в зоне реакции твердого продукта с исходным ердым веществом. Вследствие этого каталитическое действие твердого одукта реакции пропорционально не всей его массе, а только части, ходящейся в зоне реакции. При неизменности термодинамического сояния твердого продукта реакции его каталитическое действие в едице реагирующего объема исходного вещества в течение всего времени акции остается постоянным.

Постоянство каталитического влияния твердого продукта на реакцию единице реагирующего объема исходного вещества и пропорциональсть суммарного каталитического эффекта всей реакционной зоне в ою очередь предполагают тот факт, что вид кривых превращения засит от характера развития во времени межфазовой границы раздела ердый продукт — исходное твердое вещество. Поэтому находимое часто и термическом разложении твердых веществ самоускорение реакций, иводящее к прохождению скорости через максимальное значение, явется следствием развития реакционной зоны. При этом каталитическое йствие твердого продукта отражается в значении константы скорости акции.

Существование прямой связи между наблюдаемым ускорением топомических реакций и развитием реакционной зоны позволяет отдельным следователям [1] сомневаться в каталитическом влиянии образующегося ердого продукта на ход реакции. В то же время в практических целях едставляет большой интерес углубление наших представлений по этому просу.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики дегидратации криаллогидратов пятиводных сульфатов меди и марганца и семиводного льфата кобальта в присутствии добавок твердого продукта.

Экспериментальная часть

Изучение кинетики проводилось в токе сухого воздуха при помощи экспериментльной установки, реакционный сосуд которой был снабжен пружинными кварцеми весами. Нижний конец пружинных кварцевых весов проектировался на экран. акое измерительное устройство позволяло отмечать изменение веса с точностью до 10 *мг/мм*. Реакционный сосуд своей нижней частью помещался в водяной термостат, лебания температуры в котором в ходе опыта не превышали 0,1° С. Воздух, пройдя оследовательно склянки с концентрированной серной кислотой, натронной извеью, плавленым едким кали и фосфорным ангидридом, поступал в реакционный суд со скоростью 7 *л/час*. Предварительные опыты показали, что при такой скорости хого воздуха выделяющиеся в ходе реакции пары воды не оказывают влияния на оцесс дегидратации. За скоростью реакции дегидратации следили по изменению веса авески кристаллогидрата, помещенной в стеклянную чашечку стандартных размеров плоским дном, которая подвешивалась к нижнему концу кварцевых весов.

Применявшиеся нами кристаллогидраты пятиводных сульфатов меди и марганца семиводного сульфата кобальта брались готовыми, марки «ч. д. а.» перед употреблением соли дважды перекристаллизовывались. Последняя кристаллизация проводиась в воздушном термостате при 20° С за счет медленного испарения воды из насы-

щенного раствора. Чтобы избежать пересыщения растворов и получить мелкие кр сталлы, в растворы вносилась затравка в виде порошка в количестве 10—15 *мг*.

Полученные в результате медленной кристаллизации кристаллы переносили на воронку Бюхнера, где при непрерывном отсасывании промывались дистиллирова ной водой и сушились. Для опытов использовали фракцию кристаллов размером 0,5 0,25 *мм*. Навеска во всех опытах составляла 20 *мг*, так что кристаллы помещались дне чашечки в виде монослоя.

Опыты проводились при 67° С в случае $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и при 54° в случае $MnSO_4 \cdot 5H_2O$

Изменение веса навески во времени представлено в виде кривых рис. 1, 3 и 4. Из приведенных данных видно, что дегидратация всех тр кристаллогидратов описывается типичными для топохимических реакци S-образными кривыми. Наблюдение отдельными кристаллами $CuSO_4 \cdot 5H_2$ и $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ показало, что реакци в начальной стадии развивается в ви отдельных правильной формы реакцио ных ядер. Форма ядер в случае $CuSO_4$ $\times 5H_2O$ была звездообразная, что совп дает с указаниями Гарнера и Пайк [2], в случае $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ — круглая.

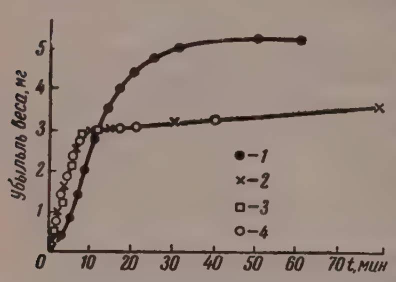


Рис. 1. Дегидратация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: *1* — опыт 1; *2* — опыт 2; *3* — опыт 3; *4* — опыт 4

Дегидратация пятиводного сульф та меди (рис. 1, кривая *1*) протек ет в одну стадию. Изменение вес навески в конце опыта составляе 5,35 *мг*, что соответствует потере 3, моля кристаллизационной воды н моль исходной соли. Образующийс продукт реакции имеет состав, бли кий к составу моногидрата сульфата меди. Кривая *2* отражает резул таты дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, к навеске которого был добавлен и тщ тельно перемешан твердый продукт из предыдущего опыта в количеств 5,4 *мг* или 27% от веса навески. Из приведенных на рис. 1 данных можн видеть, что добавка твердого продукта ускоряет процесс дегидратации и в то же время изменяет его механизм. Удаление кристаллизационной воды происходит в две стадии. В течение первой, быстрой стадии изменение веса составляет 3,0 *мг* или 2,08 моля кристаллизационной воды. Исследования под микроскопом позволили установить, что твердый продукт однороден во всей своей массе. Следовательно, в результате этой стадии дегидратации в системе образуется тригидрат. Вторая, медленная стадия дегидратации начинается сразу же после первой и продолжается длительное время практически с постоянной скоростью.

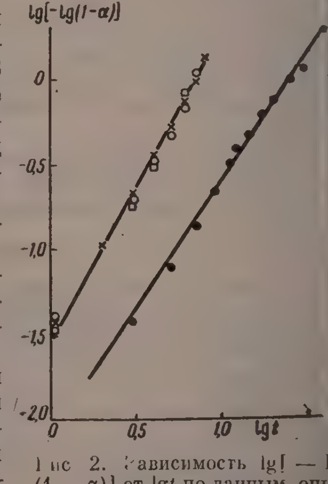


Рис. 2. Зависимость lg[— lg (1 — α)] от lg*t* по данным опы тов 1—4

Для более строгого сравнения скорости дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в присутствии добавок со скоростью дегидратации этой соли без добавок мы рассчитали из опытных данных значения констант скорости. Для этого использовали уравнение вида

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n}, \quad (1$$

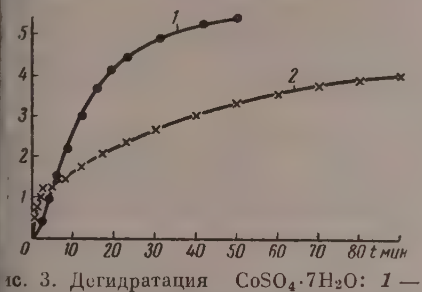
где α — доля прореагировавшего вещества ко времени t, b и n — постоян

е. Значения константы скорости находили по соотношению [3]

$$k = nb^{1/n}. \qquad (2)$$

Из представленной на рис. 2 линейной зависимости эксперименталь-
х данных в координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)] - \lg t$ следует, что уравнение хорошо описывает дегидратацию $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ как в присутствии, так в отсутствие добавок твердого продукта реакции.

Сравнение констант скорости, представленных в таблице, показывает, э скорость дегидратации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в присутствии добавки твердого одукта в течение первой стадии почти в четыре раза больше, чем скость дегидратации чистой соли.



ис. 3. Дегидратация $CoSO_4 \cdot 7H_2O$: *1* — істого; *2* — с добавкой твердого продукта реакции

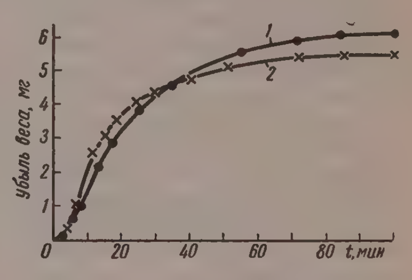


Рис. 4. Дегидратация $MnSO_4 \cdot 5H_2O$: *1* — чистого; *2* — с добавкой твердого продукта реакции

Увеличение количества добавляемого твердого продукта до 9,2 *мг* ги до 46% от веса навески (опыт 3) не изменило характера дегидратации ітиводного сульфата меди по сравнению с опытом 2.

Характер влияния добавки твердого продукта не изменился, когда в ичестве добавки был использован продукт реакции из опыта 3, прерванэго в начале второй стадии (опыт 4). Продукт реакции в прерванном іыте 3 имел состав тригидрата сульфата меди.

Кинетические данные дегидратации $CuSO_4 : 5H_2O$

№ опыта	n	$\lg b$	$\lg k$	k
1	1,47	−1,70	−1,00	0,100
2	1,77	−1,15	−0,40	0,398
3	1,84	−1,20	−0,38	0,417
4	2,04	−1,33	−0,34	0,458

Ускоряющее действие добавок твердого продукта было найдено и в лучае дегидратации $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MnSO_3 \cdot 5H_2O$. На рис. 3 представлены данные по дегидратации чистого семиводного сульфата кобальта и семиводного сульфата кобальта с добавкой 6,6 *мг* продукта реакции. Дегидратация $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в отсутствие добавки протекает в одну стадию и характеризуется образованием в системе моногидрата. В присутствии добавки твердого продукта скорость дегидратации этой соли в начальный момент большая. Но уже через 3—4 мин. в изменении веса наблюдается остановка. К этому времени убыль навески составляет 1,2 *мг* или 0,92 моля кристаллизационной воды. В дублирующих опытах эта остановка

хорошо воспроизводилась, причем масса навески опыта, прерванного н четвертой минуте, имела розовый цвет и легко раздавливалась. Все эт указывает на то, что наблюдаемая остановка в изменении веса взятог вещества характеризует собой образование в системе шестиводного суль фата кобальта. Вторая, медленная стадия дегидратации связана с обез воживанием $CoSO_4 \cdot 6H_2O$.

Таким образом, как и в случае пятиводного сульфата меди, добавк твердого продукта к семиводному сульфату кобальта, с одной стороны ускоряет процесс дегидратации, с другой стороны, изменяет его меха низм.

Дегидратация пятиводного сульфата марганца (рис. 4) протекает в одн стадию с образованием твердого продукта, по составу близкого к моно гидрату. В присутствии 5 *мг* добавки твердого продукта дегидратация это соли осуществляется с большей скоростью, что можно видеть из боле крутого хода кривой превращения и более раннего наступления постоян ства веса, чем в случае дегидратации $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ без добавки. Влияни добавки твердого продукта на механизм процесса выразилось в снижени максимального изменения веса навески.

Найденное ускоряющее действие добавок твердого продукта на дегид ратацию кристаллогидратов сульфатов меди, кобальта и марганца вы звано, очевидно, взаимодействием их в местах контакта с поверхностны слоем исходного вещества. Это взаимодействие обусловлено сродство продукта реакции к парам воды, упругость которых над исходными кри сталлогидратами выше, чем над ними. В результате уже при перемеши вании в условиях комнатной температуры порошка продукта с кристал лами соли возникают участки реакционной зоны. Наличием развитой д некоторой степени реакционной зоны и объясняется повышенная скорост последующей дегидратации.

Увеличению скорости дегидратации в присутствии добавок порошк продукта реакции содействует также изменение механизма процесса Вместо моногидратов в первой стадии образуется тригидрат в случа обезвоживания $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и гексагидрат — в случае обезвоживания $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. При дегидратации $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ наблюдается незначи тельное изменение механизма, что связано, по всей вероятности, с неболь шим различием в термической устойчивости отдельных гидратов сульфат марганца. Ввиду этого происходит почти полное наложение во времени стадий дегидратации их.

Сам факт изменения механизма дегидратации является также след ствием взаимодействия при комнатной температуре порошка добавки с исходным кристаллогидратом. При низких температурах, какой является в частности, комнатная, продуктами взаимодействия будут не моногид раты, а гидраты с большим содержанием кристаллизационной воды, на пример, тригидрат и гексагидрат, как это было найдено в случае дегидрата ции $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ соответственно. В дальнейшем, когда мы проводим дегидратацию при более высоких температурах, получившиеся при низких температурах тригидрат и гексагидрат направляют процесс обезвоживания соответствующих исходных веществ в сторону образова ния себе подобных соединений. Дегидратация $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в присутствии добавок различного состава протекала по одному и тому же механизму, так как во всех случаях в местах контакта добавка — поверхность кри сталлов исходной соли при комнатной температуре образовывалось одно и то же вещество — тригидрат. Таким образом, мы имеем дело с направ ленным каталитическим влиянием добавок твердого продукта на ход топохимических реакций.

Последующее медленное обезвоживание $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ можно объяснить слабым каталитическим действием нового твердого продукта. Последнее связано с отсутствием хорошего контакта между образующимся твердым продуктом и исходным твердым веществом на

фазовой границе раздела. Это обстоятельство является следствием), что указанные гидраты меди и кобальта, получающиеся в результате іада $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, находятся в аморфном состоянии 5].

Выводы

1. Найдено, что добавки твердых продуктов реакции ускоряют дегид-ацию $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и $MnSO_4 \cdot 5H_2O$.
2. Под влиянием добавок возможно изменение механизма дегидрата- кристаллогидратов.
3. Изменение механизма дегидратации пятиводного сульфата меди под ствием добавки продукта не зависит от степени дегидратированности леднего.

Томский государственный университет им. В. В. Куйбышева

Поступила 13.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Павлюченко, Ж. физ. химии, 29, 39, 1955.
V. E. Garner a. H. V. Pike, J. Chem. Soc., 1565, 1937.
. В. Сакович, Уч. зап. Томский ун-т, № 26, 103, 1955.
. B. Frost a. R. A. Compbell, Canad; d. Chem., 31, 107, 1953.
R. C. Wheeler, G. B. Frost, Canad. J. Chem., 33, 546, 1955.

EFFECT OF THE ADDITION OF SOLID REACTION PRODUCTS ON THE DEHYDRATION RATE OF SOME CRYSTAL HYDRATES

G. V. Sakovich (Tomsk)

Summary

Addition of solid reaction products has been found to accelerate the dehydration of $O_4 \cdot 5H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ and $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. The additions may alter the dehydra- mechanism. The change in mechanism of dehydration of copper sulfate pentahydrate er the influence of the addition is independent of the composition of the latter.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

МИКРОСТРУКТУРА ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В. К. Прохоренко и И. З. Фишер

Правильные представления о структуре жидкостей имеют очень бол шое значение для дальнейшего развития многих разделов молекулярн физики и физической химии. Одним из источников новых сведений микроструктуре жидкостей может служить изучение флуктуаций коорд национных чисел, как об этом уже сообщалось авторами ранее [1]. В н стоящей статье будут более полно изложены теория этих флуктуаций результаты конкретных расчетов для большого числа реальных жидк стей.

Общая теория флуктуаций координационны чисел. В работе [1] уже было выведено общее выражение для флукту ций числа частиц в некоторой области G, неизменно связанной с некот рой выделенной частицей жидкости, находящейся в точке q'':

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \overline{N}_G + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} \{F_3(q, q', q'') - F_2(q, q'')F_2(q', q'')\}\,dq\,dq', \quad (\ $$

где F_2 и F_3 — бинарная и тернарная функции распределения соотв ственно, v — объем на частицу в системе, $\overline{N}_G$ — среднее число част в G. Учтем теперь, что $F_2(q, q') = g(|q - q'|)$, где $g(r)$ — радиальн функция распределения частиц жидкости, положим $q'' = 0$ (т. е. помест выделенную частицу в начале координат) и воспользуемся тождеств

$$F_3(q, q', 0) = g(|q|)g(|q'|)g(|q - q'|) + \{F_3(q, q', 0) - g(|q|)g(|q'|)g(|q - q'|)\}. \quad (\ $$

Тогда вместо (1) получим

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \overline{N}_G + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} g(|q|)g(|q'|)(g(|q - q'|) - 1)\,dq\,dq' + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} \{F_3(q, q', 0) - g(|q|)g(|q'|)g(|q - q'|)\}\,dq\,dq'.$$

Соответственно структуре уравнения (3) представим полученн результат в виде:

$$\overline{(\Delta N_G)^2} = \overline{(\Delta N_G)^2}^{*} + \overline{(\Delta N_G)^2}^{**},$$

и рассмотрим каждую часть флуктуаций $\overline{(\Delta N_G)^2}^{*}$ и $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ по отдельнос

Часть флуктуаций:

$$\overline{(\Delta N_G)^2}^{*} = \overline{N}_G + \frac{1}{v^2}\int\limits_{(G)}\int\limits_{(G)} g(|q|)g(|q'|)(g(|q - q'|) - 1)\,dq\,dq'$$

содержит только функцию $g(r)$, и если последняя известна, то $(\overline{\Delta N}$ может быть непосредственно подсчитана. Например, если G есть п радиуса r_1 с центром в начале координат, то простыми преобразования

одим (предполагая, что $N_G = z$)

$$\overline{(\Delta z_1)^2}^* = \overline{z}_1 + \frac{8\pi^2}{v^2} \int_0^{r_1} \int_0^{r_1} g(r)\, g(\rho) \left\{ \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} (g(t) - 1)\, t\, dt \right\} r\rho\, dr\, d\rho. \qquad (6)$$

и r_1 есть расстояние до первого минимума $g(r)$, то z_1 есть первое рдинационное число, а $\overline{(\Delta z_1)^2}$ — его квадратичная флуктуация. Аналично, считая G шаровым слоем с внутренним и внешним радиусами тветственно r_1 и r_2 [и полагая, что r_2 есть расстояние до второго имума $g(r)$], получим для флуктуаций второго координационного ла

$$\overline{(\Delta z_2)^2}^* = \overline{z}_2 + \frac{8\pi^2}{v^2} \int_{r_1}^{r_2} \int_{r_1}^{r_2} g(r)\, g(\rho) \left\{ \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} (g(t) - 1)\, t\, dt \right\} r\rho\, dr\, d\rho. \qquad (7)$$

Попытаемся теперь оценить $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$

$$\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} = \frac{1}{v^2} \int\limits_{(G)} \int\limits_{(G)} \{F_3(q, q', 0) - g(|q|)\, g(|q'|)\, g(|q - q'|)\}\, dq\, dq'. \qquad (8)$$

общем случае функция $F_3(q, q', 0)$ неизвестна. Рассмотрим поэтому рва случай не жидкости, а плотного газа. Согласно общей теории [2] еем

$$g(|q|) = e^{-\Phi(|q|)/kT} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int f(|q''|)\, f(|q'' - q|)\, dq'' + \ldots \right\}, \qquad (9)$$

$$F_3(q, q', 0) = \exp\left\{ -\frac{\Phi(|q|) + \Phi(|q'|) + \Phi(|q - q'|)}{kT} \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{v} \int [f(|q''|)\, f(|q'' - q|) + \right.$$
$$+ f(|q''|)\, f(|q'' - q'|) + f(|q'' - q|)\, f(|q'' - q'|) +$$
$$\left. + f(|q''|)\, f(|q'' - q|)\, f(|q'' - q'|)]\, dq'' + \ldots \right\}, \qquad (10)$$

е $\Phi(r)$ — межмолекулярный потенциал и

$$f(|q|) = e^{-\Phi(|q|)/kT} - 1. \qquad (11)$$

нтегрирование в (9) и (10) производится по всему пространству. Тогда я $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ получается

$$\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} = \frac{1}{{}^3} \int\limits_{(G)} \int\limits_{(G)} \exp\left\{ -\frac{\Phi(|q| + \Phi(|q'|) + \Phi(|q - q'|)}{kT} \right\} dq\, dq' \times$$
$$\int (e^{-\Phi(|q''|)/kT} - 1)(e^{-\Phi(|q-q'|)/kT} - 1)(e^{-\Phi(|q''-q'|)/kT} - 1)\, dq'' + \ldots \qquad (12)$$

Знак этого выражения зависит от знака внутреннего интеграла. сли точки q, q' и 0 расположены далеко друг от друга, то внутренний нтеграл в (12) равен шестикратному значению вириального коэффициита газа

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (e^{-\Phi(|q|)/kT} - 1)\, dq. \qquad (13)$$

ак хорошо известно [1], ниже температуры Бойля (и тем более ниже ритической температуры, $T_Б \sim 3\, T_{кр}$) второй вириальный коэффициент оложителен: $B(T) > 0$, и, следовательно, положителен внутренний нтеграл в (12). Если одна из точек q или q', скажем q', приближается начала координат, то подынтегральное выражение в (12) стремится $(e^{-\Phi(|q''|)/kT} - 1)^2 (e^{-\Phi(|q''-q|)/kT} - 1)$, ясно, что этот интеграл положителен ниже температуры Бойля. Наконец, если все три точки q, q'

и 0 сближаются, то внутренний интеграл в (12) стремится приближен к кубу второго вириального коэффициента, и в области критическ температур и ниже этот интеграл снова положителен. Таким образо мы видим, что в случае газа всегда $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} > 0$, если только температу не слишком высока.

В случае жидкости количественная оценка $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ затруднительн однако можно воспользоваться следующим соображением. Полное пр небрежение подынтегральным выражением в (8) соответствует в теор жидкостей «суперпозиционному приближению». В таком приближени Кирквудом с сотрудниками [4] были рассчитаны радиальная функция ра пределения $g(r)$ и термодинамические свойства некоторой воображаем жидкости, очень близкой к реальному жидкому аргону. Выяснилось, ч суперпозиционное приближение приводит к существенному занижени величины энтропии жидкости, примерно на 30% и более. Следовательн такое приближение приписывает жидкости больший порядок, чем име щийся в действительности. Поэтому в реальной жидкости имеется бол шее нарушение порядка, чем это учитывается только первым членом спр ва в (4): $\overline{(\Delta N_G)^2} > \overline{(\Delta N_G)^2}^*$, так что опять получается $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**} > 0$.

Таким образом, анализ положения и в газах и жидкостях приводи к положительности поправки $\overline{(\Delta N_G)^2}^{**}$ в (4), и мы можем утверждать, ч

$$\overline{(\Delta z_i)^2} > \overline{(\Delta z_i)^2}^*, \quad i = 1, 2, \ldots \qquad (14)$$

Расчет по (6) или (7) дает только нижнюю границу существующи в жидкости флуктуаций координационных чисел. Что касается величин $\overline{(\Delta z_i)^2}^{**}$, то из общих соображений следует, что $\overline{(\Delta z_i)^2}^*$ и $\overline{(\Delta z_i)^2}^{**}$ должн быть величинами одного порядка, и поэтому погрешность, которую м допускаем, заменяя Δz_1 на Δz_2, может оказаться заметной.

В заключение остановимся на корреляции флуктуаций Δz_1 и Δz Обозначим через z_{1+2} полное число частиц в двух первых координ ционных сферах: $z_{1+2} = z_1 + z_2$. Тогда имеем тождество

$$\overline{\Delta_1 z \Delta z_2} = \frac{1}{2} \{\overline{(\Delta z_{1+2})^2} - \overline{(\Delta z_1)^2} - \overline{(\Delta z_2)^2}\}. \qquad (15)$$

Воспользовавшись выражениями для (6) и (7) и аналогичным ненап санным выражением для $\overline{(\Delta z_{1+2})^2}^*$, находим в суперпозиционном пр ближении

$$\overline{\Delta z_1 \Delta z_2}^* = \frac{8\pi^2}{v^2} \int_0^{r_1} \int_{r_1}^{r_2} g(r)\, g(\rho) \left\{ \int_{|r-\rho|}^{r+\rho} (g(t) - 1)\, dt \right\} r\rho \, dr\, d\rho. \qquad (16)$$

Точное выражение для $\overline{\Delta z_1 \Delta z_2}$ вновь нуждается в поправке $\overline{\Delta z_1 \Delta z_2}^{**}$ Можно показать, что эта поправка положительна.

Результаты расчетов флуктуаций координа ционных чисел. При помощи уравнений (6), (7) и (16) было обраб тано большое число экспериментальных данных по радиальным фун циям распределения частиц в различных простых жидкостях. Интегри рования производились по методу трапеций с шагом в $\Delta r = 0{,}1$ Å. Ниж приводятся полученные к настоящему времени результаты.

Аргон. Данные были взяты из [5], где приводятся графики $g(r$ для жидкого аргона при различных температурах, взятых вдоль криво испарения. Некоторые данные о $g(r)$ и результаты расчетов флуктуаци приводятся в табл. 1*. Значком δ^* для краткости обозначена величин

$$\delta^* = \overline{\Delta z_1 \Delta z_2}^* / \sqrt{\overline{(\Delta z_1)^2}^* \, \overline{(\Delta z_2)^2}^*}. \qquad (17)$$

* Часть табл. 1 уже приводилась в [1], при этом была допущена опечатка: вмест числа 1,6 в третьей строке четвертого столбца было напечатано 1,0.

Первая строка почти точно соответствует тройной точке аргона. Оп-елить $\overline{(\Delta z_1)^2}^*$ в этом случае не удалось: искомое число оказалось ма-ı, порядка ошибок счета (~0,1÷0,2). Невозможность оценить поправ-$\overline{(\Delta z_1)^2}^{**}$ оставляет вопрос о флуктуациях первого координационного ла в тройной точке открытым. Данные второй строки всего на 8—9° инуты от тройной точки, а уровень флуктуаций уже велик. Последняя ока почти соответствует критической точке аргона. Структура жид-ти здесь рыхлая, первый пик $g(r)$ слабо выражен, второй пик отсут-ует.

Таблица 1

К	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{z}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ*
,4	4,85	10,5	—	—	5,5	3,2	1,5	0,47	—
,8	4,3	6,8	1,6	0,24	5,2	5,1	1,9	0,38	—0,57
,7	4,4	6,0	1,6	0,27	5,3	4,4	1,8	0,41	—0,52
,1	4,9	6,7	2,0	0,30	6,1	5,0	2,0	0,40	—0,12
,3	5,1	8,5	2,2	0,26	—	—	—	—	—

Ксенон. Данные были взяты из [6], где приводятся три экспери-нтально определенные функции $g(r)$ для различных температур и дав-ний. Данные о $g(r)$ и результаты расчетов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

К	P, атм	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{z}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ*
33	1,0	5,3	10,0	2,4	0,24	6,1	3,8	1,8	0,47	—0,30
33	2,5	5,5	9,4	1,5	0,16	6,2	3,1	1,6	0,51	—0,30
83	130,0	5,5	10,5	1,9	0,18	6,3	3,6	1,7	0,49	—0,37

Данные первой строки здесь близки к тройной точке. Интересно от-етить, что, хотя увеличение давления и приводит к некоторому уплот-нию частиц жидкости, оно практически не влияет на уровень флуктуа-ий в обеих координационных сферах.

Данные для жидкого аргона и жидкого ксенона хорошо согласуются ежду собой, что естественно ввиду хорошего выполнения для жидких лагородных газов закона соответственных состояний [7].

Ртуть. Для расчетов были взяты данные из работы [8], где приво-ятся экспериментальные функции $g(r)$ для различных температур при тмосферном давлении. Некоторые данные о $g(r)$ и результаты расчетов риводятся в табл. 3.

Таблица 3

°C	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{z}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ*
—38	3,6	7,3	1,0	0,14	4,4	5,5	1,9	0,34	—1,4
0	3,5	6,4	1,5	0,21	4,5	7,5	2,1	0,28	—0,96
50	3,4	6,1	1,5	0,25	4,5	8,2	2,2	0,27	—0,61
100	3,3	4,9	1,1	0,23	4,2	6,1	1,8	0,29	—1,33
150	3,6	6,7	0,7	0,11	4,2	3,6	1,5	0,42	—2,4
200	4,0	9,2	0,6	0,07	—	—	—	—	—

При высоких температурах структура ртути сильно разрыхляется, выделить вторую координационную сферу невозможно. Этим же объяс-

няется снижение уровня относительных флуктуаций z_1 при высоких тем пературах. Первая строка почти совпадает по температуре с температуро плавления ртути.

Различные металлы. Были также рассчитаны флуктуаци координационных чисел для различных металлов по [9] (для кадми и [12] (для всех остальных металлов). Результаты приведены в табл. 4

Таблица 4

Элемент	t, °C	r_1, Å	$\bar{z}_1$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_1)^{2*}}}/\bar{z}_1$	r_2, Å	$\bar{r}_2$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}$	$\sqrt{\overline{(\Delta z_2)^{2*}}}/\bar{z}_2$	δ*
Pb	375	4,05	7,9	0,53	0,07	4,75	4,0	1,8	0,45	—3,
Tl	230	4,0	8,6	0,9	0,10	4,6	3,7	1,6	0,45	—1,
Ge	1100	3,6	8,1	1,2	0,15	4,5	7,8	2,2	0,28	—1
In	165	3,7	7,9	1,3	0,16	4,3	3,7	1,6	0,43	—1
Sn	280	4,1	10,2	0,8	0,08	4,7	3,5	1,6	0,45	—1
Sn	480	4,2	10,1	1,3	0,13	4,7	3,1	1,5	0,50	—1
Ga	20	3,7	12,3	2,2	0,18	6,7	52,0	3,3	0,06	—0,2
Au	1000	3,7	11,7	1,3	0,11	6,3	46,0	2,6	0,06	—0,4
Cd	350	3,8	7,5	2,0	0,27	4,4	3,3	1,6	0,50	—0,8
Bi	340	4,6	8,0	1,4	0,18	—	—	—	—	—

Свинец и олово обнаруживают несколько заниженные флуктуаци первого координационного числа. Причина этого не ясна, тем более, чт по флуктуациям во второй координационной сфере они ничем не отли чаются от остальных металлов. У золота и галлия вторая координацион ная сфера очень рыхлая и протяженная, z_2 очень велико. Еще сильней эт выражено у висмута. Во всех трех случаях понятия второй координа ционной сферы и второго координационного числа лишены смысла.

Обсуждение результатов

Из приведенных таблиц видно, что уже в первой координационно сфере большинства жидкостей флуктуации числа частиц весьма заметны Если еще учесть неравенство (14), то в среднем мы получаем флуктуаци z_1 не менее чем на 20—25%, или еще бо́льшие. По мере нагревания жид кости ее рыхлость и неопределенность первого координационного числ возрастают. Это убеждает в необходимости осторожно подходить к поня тию координационного числа в жидкости. Никакой аналогии с трактов кой координационного числа в кристаллах здесь быть не может.

Если рассматривать жидкость как квазикристаллическую систему, т можно ожидать более или менее стабильных координационных чисел возл температуры плавления. Как показано выше, этого не наблюдается. Очен показателен пример галлия. Данные для него в табл. 4 относятся к пере охлажденному состоянию, и тем не менее уровень флуктуаций z_1 очен велик.

Неопределенность второго координационного числа еще бо́льшая Во многих случаях вторую координационную сферу вообще нельзя выде лить. Если же такое выделение возможно, то мы получаем флуктуаци числа частиц в ней — с учетом неравенства (14) — на 40—50% и еще бо́л шие. Эти флуктуации столь велики, что ни о каком определенном числ частиц во второй координационной сфере говорить невозможно.

Интересно отметить, что корреляция флуктуаций числа частиц в обеи координационных сферах (см. последний столбец таблиц) всегда отрица тельна и сравнительно велика. Если отождествить δ^* (в суперпозиционно приближении) с истинным значением δ, то это означает, что флуктуаци числа частиц в двух первых координационных сферах, как правило, пр

одят с противоположными знаками, что свидетельствует о чрезвычайной коструктурности флуктуаций порядка и плотности в жидкостях.

Смысл ближнего порядка в простых жидкостях. В настоящее время отсутствует единое мнение о действительном сле той ближней упорядоченности частиц, о которой свидетельствуют тгеноструктурные данные о простых жидкостях [11]. Большинство оров, следуя за Принсом [12], истолковывают ближний порядок в жидти, как приближенно соблюдающуюся кристаллическую регулярность асположении небольших групп частиц, окружающих заданную чацу. «Решеточные» модели жидкости еще недавно имели большое расстранение [13], а термин «квазикристаллическая структура жидкоі» и теперь еще является общеупотребительным, и часто понимается шком буквально.

Так, понимаемая квазикристалличность жидкостей должна быть неменно связана с приближенной анизотропией и приближенной транционной повторяемостью структуры в пределах хотя бы нескольких дполагаемых «элементарных ячеек» жидкости. Высокий уровень флукций первого и, особенно, второго координационных чисел, как мы выше ели, решительно противоречит таким взглядам. Структурная квазисталличность в простых жидкостях отсутствует.

Следует считать, что ближний порядок в простых жидкостях, о котој свидетельствует ход радиальной функции распределения $g(r)$, есть сто плотностный эффект, само упорядочение — лишь плотностное. ротивоположность квазикристаллическим моделям следует считать, что функции $g(r)$ не есть результат усреднения какого-то предполагаемого новенного квазикристаллического распределения частиц, а непосредвенно отражает ближнюю радиальную плотностную упорядоченность, еющуюся в простой жидкости, и что за ней более ничего не скрывается. ание $g(r)$, с такой точки зрения, исчерпывает знание ближнего порядка жидкости.

Авторы рассматривают свои результаты о флуктуациях координаонных чисел и вытекающие отсюда выводы как новые подтверждения глядов на структуру жидкости, высказанные в известном выступлении льдебранда [14], решительно отказавшегося от квазикристаллических решеточных представлений в теории жидкостей.

Выше мы все время имели в виду и подчеркивали это, только простые дкости с достаточно симметричными частицами и ненаправленными сими между ними. Положение может существенно измениться в жидкоях с резко направленными силами между частицами (например, в воде), азывающими упорядочивающее влияние на расположение частиц.

Выводы

1. Дана общая теория флуктуаций координационных чисел в простых идкостях.

2. Рассчитаны флуктуации первого и второго координационных чисел, также корреляция между ними в жидких аргоне, ксеноне, ртути и неторых других расплавленных металлах. Относительные флуктуации рвого координационного числа в среднем оказываются не менее 20%, орого координационного числа — порядка 50%.

3. Полученные оценки противоречат распространенным представлеиям о квазикристаллической структуре простых жидкостей. Эффекты ижнего упорядочения в простых жидкостях должны рассматриваться ак чисто плотностные.

Белорусский государственный университет
Минск

Поступила
14.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Прохоренко и И. З. Фишер, Ж. физ. химии, 31, 2145, 1957.
2. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физик Гостехиздат, 1946.
3. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИ 1949.
4. J. Kirkwood, V. Levinson, B. Alder, J. Chem. Phys., 20, 929, 195
5. A. Eisenstein, N. Gingrich, Phys. Rev., 62, 261, 1942.
6. S. A. Campbell, S. H. Hildebrand, J. Chem. Phys., 11, 334, 194
7. Ж. де-Бур, Успехи физ. наук, 51, 41, 1953.
8. R. N. Boyd, H. R. Wakeham, J. Chem. Phys., 7, 958, 1939.
9. C. Gamertsfelder, J. Chem. Phys., 9, 450, 1941.
10. H. Hendus, Z. Naturforsch. 2, 505, 1947.
11. Н. С. Гингрич, Успехи химии, 15, 297, 1946.
12. S. Prins, H. Petersen, Physica, 3, 147, 1936.
13. J. S. Rowlinson, C. F. Curtiss, J. Chem. Phys., 19, 1519, 1951.
14. S. H. Hildebrand, Disc. Faraday Soc., 15, 9, 1953.

THE MICROSTRUCTURE OF SIMPLE LIQUIDS

V. K. Prokhorenko and *I. Z. Fisher (Minsk)*

Summary

A study has been made of the thermal fluctuation of the number of nearest order pa ticles about a typical atom of a liquid. Calculation carried out with the aid of experime tal radial distribution functions for a large number of liquids reveals the significance these fluctuations attaining a value of no less than 20—25% in the first and 50% in th second coordination sphere. These findings are in contradiction with the widespread quas crystalline view on the structure of simple liquids.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 8

К ТЕОРИИ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

Л. С. Палатник и В. С. Зорин

Приближенное выражение для разности свободных энергий двух фаз. Кинетика превращений метастабильных фаз в значительной степени определяется разностью $\Delta\varphi$ удельных свободных энергий * старой и новой фаз и величинами поверхностных натяжений α на межфазных границах. Знание этих величин необходимо для исследования температурной зависимости скорости зарождения центров кристаллизации и линейной скорости роста кристаллов, для объяснения так называемого правила ступеней и т. д. Явные выражения свободных энергий в функции от температуры неизвестны. Поэтому пользуются приближенными выражениями для $\Delta\varphi$. Я. И. Френкель при определении работы образования равновесного зародыша и в других расчетах использовал приближение $\Delta\varphi$ в виде полинома Тейлора [1]:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{Q}{T_{12}}(T_{12} - T), \tag{1}$$

где φ_1 — свободная энергия фазы, устойчивой при $T > T_{12}$; φ_2 — свободная энергия фазы, устойчивой при $T < T_{12}$ и Q — теплота превращения фаз.

Однако полином первой степени дает достаточное приближение для $\Delta\varphi$ лишь вблизи температуры превращения T_{12}. Поэтому для большей точности расчетов необходимо использовать полиномы более высокой степени. Экспериментальные данные позволяют построить для $\Delta\varphi$ полином Тейлора второй степени:

$$\varphi_1(T) - \varphi_2(T) = \frac{Q}{T_{12}}(T_{12} - T) - \frac{1}{2}\frac{C_2 - C_1}{T_{12}}(T_{12} - T)^2, \tag{2}$$

где C_1 и C_2 — теплоемкости первой и второй фаз при постоянном объеме. Это приближение имеет смысл для интервала температур $0 < T < T_2$ лишь для систем, у которых

$$\frac{1}{2}\frac{C_1 - C_2}{Q} < \frac{1}{T_{12}}, \tag{3}$$

так как при $T < T_{12}$ должно быть $\varphi_1 - \varphi_2 < 0$. Это условие выполняется, по-видимому, всегда. Кроме того, можно ожидать, что в интервале температур $0 < T < T_{12}$ для любой системы имеет место неравенство

$$\left|\frac{d}{dT}\frac{C_1 - C_2}{T}\right| < \frac{6Q}{T_{12}}.$$

Поэтому, по-видимому, всегда в этом интервале температур второе приближение лучше первого. Этим приближением мы и будем пользоваться в своих расчетах.

---

* Здесь имеются в виду превращения при постоянной температуре и объеме. При других условиях процесса необходимо рассматривать другие термодинамические потенциалы.

Правило ступеней. Пусть при данных условиях возмож образование фаз, более стабильных чем исходная, так что свободные эне гии этих фаз образуют следующий ряд: $\varphi_0 > \varphi_1 > \varphi_2 > \ldots > \varphi_n$ (n-ая фаза стабильная). Правило ступеней говорит о том, что исходная фаза буд превращаться сначала в менее стабильную из n фаз, а затем новая мет стабильная фаза превращается в следующую по стабильности фазу и т. [2].

Однако это правило выполняется не всегда. Часто выделяется сра наиболее стабильная фаза, минуя промежуточную по стабильности фаз Обычно такое невыполнение правила ступеней бывает при температура достаточно низких по сравнению с температурой равновесия выделяющи ся фаз, в то время как вблизи температуры равновесия правило ступен выполняется.

Факт выполнения или невыполнения правила ступеней зависит преж всего от скоростей зарождения центров выделения стабильной и метаст бильной фаз. Существует ряд работ, рассматривающих с разных позиц скорость зарождения центров выделения различных фаз [1, 3—6]. всех этих работах показывается, что скорость зарождения определяет в основном работой образования зародышей: $\Delta n \sim \exp\left(-\frac{\Delta F_i}{kT}\right)$, где ΔF_i работа образования зародыша критического размера.

Работа образования зародыша равна

$$\Delta F_i = A_i \frac{\alpha_i^3}{\rho_i^2 (\Delta\varphi_i)^2}, \quad \Delta\varphi_i = \varphi_0 - \varphi_i,$$

где φ_0 и φ_i — свободные энергии старой и новой фаз, ρ_i — плотнос новой фазы. Величины A_i положительны и приблизительно равны д различных зарождающихся фаз. Поэтому характер превращения опре ляется знаком величины $\frac{\alpha_1^3}{\rho_1^2 (\Delta\varphi_1)^2} - \frac{\alpha_2^3}{\rho_2^2 (\Delta\varphi_2)^2}$ или знаком

$$f(T) = \frac{\rho_2 \Delta\varphi_2}{\alpha_2^{3/2}} - \frac{\rho_1 \Delta\varphi_1}{\alpha_1^{3/2}},$$

$$\operatorname{sign}\left\{\frac{\alpha_1^3}{\rho_1^2 (\Delta\varphi_1)^2} - \frac{\alpha_2^3}{\rho_2^2 (\Delta\varphi_0)^2}\right\} = \operatorname{sign}\left\{\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1 \varphi_1} - \frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2 \varphi_2}\right\} = \operatorname{sign} f(T).$$

Если $f(T) < 0$, то более вероятно метастабильное превращение. Если $f(T) > 0$, то будет выделяться преимущественно стабильная фаза.

При температурах, ниже температуры равновесия первой и вто фаз T_{12}

$$\Delta\varphi_2 > \Delta\varphi_1.$$

так как $\Delta\varphi_2 = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_{12}$ и $\Delta\varphi_{12} = \varphi_1 - \varphi_2 > 0$.

Однако знак $f(T)$ зависит не только от соотношения между вели нами $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2$, но и от величин $\alpha_1^{3/2}/\rho_1$ и $\alpha_2^{3/2}/\rho_2$. Обычно

$$\alpha_2^{3/2}/\rho_2 > \alpha_1^{3/2}/\rho_1,$$

и так как $\Delta\varphi_2 \to 0$ и $\Delta\varphi_2 \to \Delta\varphi_1$ при $T \to T_{12}$, то в таких случаях температурах, достаточно близких к T, $f(T) < 0$, и следователь выполняется правило ступеней. При более низких температурах вв усиления неравенства (6) может оказаться $f(T) > 0$, и правило ступе не будет выполняться.

Вблизи некоторой граничной температуры, определяемой из уравне

$$f(T) = 0,$$

одновременно могут выделяться в заметных количествах и метастаби ная и стабильная фазы.

'аким образом, если в интервале $0 < T < T_{12}$, где вторая выделяю-ся фаза более стабильна, чем первая, имеется один корень уравнения (8), при $\theta_1 < T < T_{12}$ правило ступеней выполняется, а при $T < \theta_1$ — не олняется. Если же $f(T)$ не имеет нулей в интервале $0 < T < T_{12}$, равило ступеней выполняется во всем этом интервале.

Зозможно также существование двух граничных температур θ_1 и θ_2, огда правило ступеней выполняется при $0 < T < \theta_2$ и $\theta_1 < T < T_2$ е выполняется в интервале температур $\theta_2 < T < \theta_1$. Более двух ественных корней уравнения (8) не может быть, так как, по-видимому, да $d(\Delta\varphi_i)/dT = \Delta S_i$ — монотонные функции (S_i — энтропия i-ой фазы).

Итобы определить, существуют ли граничные температуры для данной емы, и вычислить их значения, запишем в явном виде уравнение (8), ользуя для $\Delta\varphi$ приближенное выражение (2) *

$$\left[\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\frac{\Delta C_1}{T_{01}}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{\Delta C_2}{T_{12}}\right]T^2+$$

$$+2\left[\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\frac{Q_1-T_{01}\Delta C_1}{T_{01}}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{Q_2-T_{12}\Delta C_2}{T_{12}}\right]T-$$

$$\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)(2Q_1-T_{01}\Delta C_1)+\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}(2Q_2-T_{12}\Delta C_2)=0,\ \Delta C_i=C_{i-1}-C_i, \tag{9}$$

Корни этого уравнения получим в следующем виде:

$$\Theta_{12}=\frac{\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{Q_2-T_{12}\Delta C_2}{T_{12}}-\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\frac{Q_1-T_{01}\Delta C_1}{T_{01}}\pm}{\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\frac{\Delta C_1}{T_{01}}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{\Delta C_2}{T_{12}}}\times$$

$$\frac{\frac{Q_1}{T_{01}}\sqrt{\left[\frac{\alpha_1^{3/2}T_{01}Q_2}{\rho_1T_{12}Q_1}-\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\right]^2+\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{T_{01}}{T_{12}}\frac{Q_2}{Q_1}\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)(T_{01}-T_{12})\left[\frac{\Delta C_1\Delta C_2}{Q_1Q_2}+\frac{2\Delta C_1}{Q_1}-\frac{2\Delta C_2}{Q_2}\right]}}{\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\frac{\Delta C_1}{T_{01}}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{\Delta C_2}{T_{12}}}. \tag{10}$$

итывая неравенства (3) и (7), можно получить необходимые и доста-ные условия того, что в интервале $0 < T < T_{12}$ имеется граничная пература, ниже которой не выполняется правило ступеней. Прежде го должно выполняться условие вещественности корней Θ_{12}, а также овия, при которых один или оба корня находятся в интервале $T < T_{12}$.

Таким образом, получим, что условием существования одной граничной пературы является одновременное выполнение наряду с соотношением:

$$\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{T_{01}}{T_{12}}\frac{Q_2}{Q_1}\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)(T_{01}-T_{12})\left[\frac{\Delta C_1\Delta C_2}{Q_1Q_2}+\frac{2\Delta C_1}{Q_2}-\frac{2\Delta C_2}{Q_2}\right]+$$
$$+\left[\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\frac{T_{01}}{T_{12}}\frac{Q_2}{Q_1}-\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\right]^2>0; \tag{11}$$

едующих двух неравенств:

$$\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)T_{12}\Delta C_1-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}T_{01}\Delta C_2>0; \tag{12}$$

$$\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\frac{T_{12}}{T_{01}}\frac{Q_1-(T_{01}-T_{12})\Delta C_1}{Q_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}<0; \tag{13}$$

* Заметим, что дальнейшие вычисления производятся для случая, когда выде-ющиеся фазы имеют тот же состав, что и исходная фаза.

или двух других:

$$\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)\frac{T_{12}}{T_{01}}\frac{Q_1-(T_{01}-T_{12})\,\Delta C_1}{Q_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}<0, \qquad (1$$

$$\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)T_{12}\,(Q_1-T_{01}\Delta C_1)-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}T_{01}\,(Q_2-T_{12}\Delta C_2)>0. \qquad (1$$

Условием существования двух граничных температур является выпол ние одновременно с соотношениями (11), (14), (15) следующего неравенств

$$\left(\frac{\alpha_2^{3/2}}{\rho_2}-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}\right)(2\,Q_1-T_{01}\Delta C_1)-\frac{\alpha_1^{3/2}}{\rho_1}(2\,Q_2-T_{12}\Delta C_2)>0. \qquad (1$$

Примером системы, имеющей область температур, в которой выполняет правило ступеней, и область, где это правило не выполняется, являет пересыщенный водяной пар ниже 0° С. При температуре, близкой к 0° пар сначала конденсируется, а затем образовавшаяся из пара вода з мерзает. Так образуется град. При более же низких температурах п превращается сразу в стабильную кристаллическую фазу (снег). Сл довательно, в этом случае правило ступеней выполняется при темпе турах, близких к 0° С, и не выполняется при более низких температура

В этом примере превращение происходит при постоянном давлени Однако проведенное выше рассмотрение справедливо и для этого случа только тогда φ — термодинамические потенциалы Гиббса и C — теплое кости при постоянном давлении. Расчет соответствующей граничной те пературы затруднителен, так как неизвестна величина поверхностно натяжения льда (как и для подавляющего большинства других тверд тел). Поэтому мы пойдем обратным путем и попытаемся оценить величи поверхностного натяжения льда, исходя из данных о выполнении прави ступеней.

Прежде всего из выполнимости правила ступеней вблизи 0° С следу что справедливо неравенство (7) или $\alpha_{\text{л}}^{3/2}>0{,}917\,\alpha_{\text{в}}^{3/2}$ (где $\alpha_{\text{в}}$ — поверхн стное натяжение воды) и

$$\alpha_{\text{л}}>0{,}94\,\alpha_{\text{в}}. \qquad (1$$

Кроме того, легко видеть, что при любом $\alpha_{\text{л}}>0{,}94\,\alpha_{\text{в}}$ не выполняет неравенство (12), поскольку в рассматриваемом случае $\Delta C_1<0$ и $\Delta C_2>$ Так как граничная температура существует и неравенства (12), (1 не выполняются, то должны выполняться соотношения (11), (14), (1 Неравенство (11) выполняется при $\alpha_{\text{л}}<0{,}99\,\alpha_{\text{в}}$ и $\alpha_{\text{л}}>1{,}32\,\alpha_{\text{в}}$. Но п $\alpha_{\text{л}}>1{,}32\,\alpha_{\text{в}}$ не выполняется условие (14), а при $\alpha_{\text{л}}<0{,}99\,\alpha_{\text{в}}$ выполняют все три соотношения (11), (14), (15). Поэтому имеем: $0{,}94\,\alpha_{\text{в}}<\alpha_{\text{л}}<0{,}99$

Если граничная температура θ_1 находится в интервале между —1 и 0° С, то $0{,}95\,\alpha_{\text{в}}<\alpha_{\text{л}}<0{,}99\,\alpha_{\text{в}}$. Некоторые авторы полагают, что быстр образование снега в пересыщенном водяном паре начинается лишь п температурах около —40° С. Однако это мало меняет полученную оцен величины поверхностного натяжения льда.

Интересно отметить, что в этом случае выполняется также и услов (16), и существует вторая граничная температура, равная пример —150° С. Поэтому можно ожидать, что пар, быстро охлажденный до тем ратуры ниже —150° С, как и пересыщенный пар, выше первой граничн температуры, но ниже 0° С, превращается преимущественно в воду, лишь затем вода замерзает.

Таким образом, из данных о выполнении правила ступеней следует, что ›верхностное натяжение льда меньше поверхностного натяжения воды

$$\alpha_{\text{л}} = (0{,}97 \pm 0{,}02)\,\alpha_{\text{в}}, \tag{18}$$

е. здесь мы получаем исключение из правила, согласно которому верхностное натяжение низкотемпературной фазы больше, чем у высо-емпературной. Этот факт согласуется с особыми свойствами воды, агодаря которым, в частности, ее координационное число больше, чем ординационное число льда.

Полученные выше условия (7), (11)—(15) и значения граничных тем-ратур решают вопрос о выполнении правила ступеней лишь в тех слу-іх, когда скорости роста зародышей новых фаз имеют одинаковый поря-: величины, и когда рост отдельных центров быстро замедляется, или когда выделяющиеся фазы непрерывно удаляются, так что рост отдель-х центров новых фаз длится ограниченное время. Вообще же говоря, условия показывают лишь, какая из двух новых фаз будет скорее рождаться, тогда как вопрос о том, какая фаза будет преимущественно деляться, зависит не только от работ образования равновесных трех-рных зародышей, но и от скоростей роста центров выделения новых з. Для более строгого обсуждения вопроса о выполнении правила ступе-й необходимо сравнивать скорости прироста массы выделяющихся фаз. общем случае это очень сложно ввиду большого числа факторов, влияю-іх на скорость зарождения центров кристаллизации и на скорость их ста, и трудности учета их влияния.

Если ниже T_{12}, скорость роста центров метастабильной фазы v_1 су-ственно меньше, чем стабильной v_2, то соотношение скоростей роста не эсобствует выполнению правила ступеней. В этом случае соотношение является необходимым, но не достаточным условием выполнения авила ступеней вблизи T_{12}. Если же вблизи T_{12} правило ступеней выпол-ется, а следовательно выполняется и условие (7), то соотношения (11), 3) или (11), (14), (15) являются достаточными условиями существования аничной температуры, но не являются необходимыми.

В другом случае, когда ниже T_{12}, $v_1 \gg v_2$ условие (7) является достаточ-ım, но не необходимым. Тогда, если условие (7) выполняется, то выпол-яется и правило ступеней вблизи T_{12}. Условия же (10)—(12) или (10), 3), (14) являются в этом случае необходимыми, но не достаточными для ществования граничной температуры.

В простейших случаях, когда, например, v_1 и v_2 постоянны при дан-ой температуре, можно ввести поправки в соотношения (7), (11), (15), обы приблизить их к необходимым и достаточным условиям существо-ания граничной температуры. Можно показать, что в этом случае во-ос о том, какая из двух фаз будет преимущественно выделяться, решается утем определения знака следующей величины:

$$g(T) = \frac{\alpha_1^3}{\rho_1^2 (\Delta\varphi_1)^2} - \frac{\alpha_2^3}{\rho_2^2 (\Delta\varphi_2)^2} + \beta T \ln \frac{v_2}{v_1}, \tag{19}$$

— постоянная величина порядка 10^{-17} *эрг*. Отсюда имеем следующее словие выполнения правила ступеней вблизи T_{12}:

$$\frac{\alpha_2^3}{\rho_2^2} > \frac{\alpha_1^3}{\rho_1^2} + \beta \frac{T_{12}}{T_{01}^2} \left[Q_1 (T_{01} - T_{12}) \frac{C_1 - C_2}{2} (T_{01} - T_{12})^2 \right]^2 \ln \frac{v_2}{v_1}. \tag{20}$$

О положении максимума скорости зарождения цент-ов кристаллизации. Пользуясь приближением (2) для функций $\Delta\varphi$,

можно уточнить существующие представления о температурной зависимости скорости зарождения центров кристаллизации Δn. Эта зависимость определяется в основном функцией $T(\Delta\varphi)^2$, стоящей в знаменателе экспоненты в выражении для Δn. При убывании функции $T(\Delta\varphi)^2$ число центров кристаллизации возрастает, а при возрастании — убывает. Приближение (1) дает для места нахождения максимума скорости зарождения центров кристаллизации следующее условие [1, 6]:

$$T = \frac{1}{3} T_{12} \quad \text{или} \quad \Delta T = \frac{2}{3} T_{12}. \tag{21}$$

Если исходить из приближения (2), то для определения места нахождения максимума Δn имеем следующее уравнение:

$$x(1 - bx)[5bx^2 - 4(bT_{12} + 3) + 2T_{12}] = 0;$$
$$x = \Delta T = T_{12} - T, \; b = \frac{1}{2}\frac{\Delta C}{Q} = \frac{1}{2}\frac{C_1 - C_2}{Q}. \tag{22}$$

Так как обычно $b < 1/T_{12}$, то в интервале температур $0 < T < T_{12}$ имеется лишь один корень

$$x = \frac{4bT_{12} + 3 - \sqrt{16b^2T_{12}^2 - 16bT_{12} + 9}}{10b}. \tag{23}$$

Легко видеть, что $^2/_5\, T_{12} < x < {}^2/_3 T_{12}$, т. е. максимум скорости зарождения центров кристаллизации находится при меньших переохлаждениях, чем $2/3\; T_{12}$, что следовало из расчетов при помощи приближения (1). Смещение максимума в сторону меньших переохлаждений зависит от величины отношения $C_1 - C_2/2Q$. Полученное уточнение положения максимума согласуется с опытом, так как эксперименты для различных веществ всегда дают положение максимума при переохлаждениях, меньших, чем $2/3T_{12}$, и во многих случаях даже меньше $^2/_5\, T_{12}$.

Выводы

1. Получены условия выполнения (или невыполнения) правила ступеней. Эти условия представляют собою некоторые соотношения между определенными термодинамическими величинами (теплоемкостями, поверхностными натяжениями, теплотами превращений и температурами равновесия) соответствующих фаз.

2. Вычислено значение граничной температуры области выполнения (невыполнения) правила ступеней.

3. Дана оценка величины поверхностного натяжения льда: $\alpha_л = (0{,}97 \pm \pm 0{,}02)\alpha_в$, исходя из данных о выполнении правила ступеней в случае пересыщенного водяного пара, охлажденного ниже 0° С. При всех расчетах использовалось приближение $\Delta\varphi$ в виде полинома Тейлора второй степени (2).

4. Исходя из указанного приближения, вычислено положение максимума скорости зарождения центров кристаллизации (23). Полученный результат более близок к опыту, чем положение максимума (21), вычисленное ранее [1] при помощи приближения (1).

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Государственный университет
им. А. М. Горького
Харьков

Поступила
14.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1945.
2. И. Ф. Лашко, Сборник «Влияние термической обработки на структуру жаропрочных сталей», кн. 46, стр. 5, Машгиз, 1951.
3. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden — Leipzig, 1939.
4. И. Н. Странский и Р. Каишев, Успехи физ. наук, 21, 408, 1939.
5. D. Turnbull, J. C. Fisher, J. Chem. Phys., 17, 71, 1949.
6. Д. Н. Холломон и Д. Тарнбалл, Сборник «Успехи физики и металлов», Металлургиздат, 1956, стр. 304.
7. V. J. Schaefer, Bull. Amer. Meteorolog. Soc., 29, 175, 1948.

NTRIBUTION TO THE THEORY OF METASTABLE PHASE TRANSFORMATIONS

L. S. Palatnik and *V. S. Zorin*

Summary

Two problems have been considered in the theory of the transformation of metable phases: the step rule and the temperature dependence of the rate of generation crystallization centers. For the free energy difference of two phases ($\Delta\varphi$) an appronate expression has been proposed in the form of a second degree Taylor polynomial.

This resulted in the determination of the relation between the heat capacities, face tensions, heats of transformation and equilibrium temperatures of the phases which the step rule is is not obeyed. The values of the limiting temperature of region where the rule is valid invalid have been calculated. Based on actual a on the validity of the step rule for supersaturated vapor cooled to below 0°C estimation has been obtained of the surface tension of ice: $\alpha_{20} = (0.97 \pm 0.2)\,\alpha_{10}$ ere α_{10} is the surface tension of water.

The position of maximum rate of crystallization center generation has been more actly established than that calculated earlier with the aid of an approximate uation for $\Delta\varphi$ in the form of a first degree Taylor polynomial.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 8

О ВОДОРОДНОЙ ФУНКЦИИ СТЕКЛЯННОГО ЭЛЕКТРОДА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА

Ф. Н. Козленко

Использование стеклянного электрода для определения протонной активности в неводных средах представляет значительный теоретический и практический интерес в связи со все более расширяющейся областью применения неводных растворов и рядом преимуществ этого электрода.

Как известно, вывод, сделанный Долом на основании своих измерений со стеклянным электродом в спирто-водных растворах, о неприменимости стеклянного электрода в неводных растворах, был опровергнут в работах Н. А. Измайлова и сотрудников [1—3], экспериментально доказавших возможность использования стеклянного электрода для измерений в спиртах, кислотах, ацетоне.

Наша работа посвящена проверке наличия водородной функции у стеклянного электрода в неводных средах основного характера.

Экспериментальная проверка применимости стеклянного электрода в таких растворах уже проводилась нами при потенциометрическом исследовании систем, образованных различными аминами с уксусной кислотой, причем минимальные концентрации кислоты в амине были порядка 0,2—0,4 *моль/л*. Аналогичные измерения со стеклянным электродом проведены С.П. Тутунджичем при исследовании системы пиридин — уксусная кислота [4]. При этом и наши данные и данные С. П. Тутунджича показали, что и в области избытка амина изотермы э. д. с.— состав, полученные как с водородным, так и со стеклянным электродом, совершенно аналогичны.

В литературе имеется ряд указаний на то, что некоторые амины отравляют водородный электрод уже при небольших концентрациях, например, для анилина $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* [5]. Наши измерения с пиридином, хинолином, анилином и этиланилином показали, что пиридин отравляет водородный электрод значительно меньше, чем хинолин, или анилин, однако при значительных избытках амина работа с водородным электродом весьма затруднена. Поэтому особенно интересна возможность применения стеклянного электрода в растворах с очень малыми концентрациями кислоты.

В настоящей работе подвергнуты исследованию растворы HCl в хинолине и пиридине в диапазоне концентраций от 0,1—0,2 m (т. е. близкой к насыщению) до 0,0005—0,00025 m.

Экспериментальная часть

Растворы HCl в хинолине. Измерения велись при помощи элемента без переноса, образованного стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Хинолин очищался путем продолжительного настаивания над твердым KOH с последующей перегонкой. Была отобрана фракция с d^{20}_4 1,0950 и $n_D^{24,9°}$ 1,6242.

Хлористый водород получался по методике, описанной у Ю. В. Карякина [6]. Растворы готовились по весу.

Стеклянный электрод обычным образом вымачивался в воде и перед измерением ополаскивался порцией исследуемого раствора.

Хлорсеребряные электроды приготовлялись термическим способом [7]. Их рмальные потенциалы проверялись на водных растворах HCl и отличались от таб-чного не более, чем на десятые милливольта.

Исследуемый элемент помещался в воздушный термостат, в котором поддержива-сь температура $25 \pm 0{,}2^\circ$ C.

Измерения велись на потенциометре ППТВ-1 с зеркальным гальванометром и мповым усилителем.

Проведены 4 серии измерений для растворов с концентрацией HCl хинолине от 0,1 до 0,00025 m.

На основании измеренной э. д. с. для каждого раствора вычислялась личина $E' = E + 0{,}1183 \lg m$, затем путем экстраполяции на нулевую онцентрацию в системе координат $E' - \sqrt{m}$ определялся нормальный отенциал цепи E_0. При этом величину E_0 определяют главным образом ве-

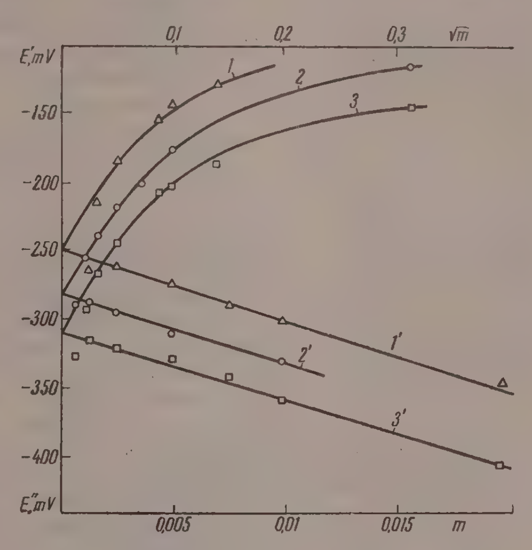


Рис. 1. Зависимость $E' - \sqrt{m}$ (кривые 1, 2, 3) и $E'' - m$ (прямые 1', 2', 3') для цепи стекло |HCl(x)| AgCl, Ag в хинолиновых растворах HCl соответственно для трех серий измерений. Кривые четвертой серии измерений совпадают практически с кривыми 2 и 2' и поэтому не приводятся

личины э. д. с. для наиболее разбавленных растворов, где измерения наименее надежны. Поэтому одновременно применялся и другой метод экстраполяции, в системе координат $E'' - m$, где $E'' = E + 0{,}1183 \lg m - A \cdot 0{,}1183\sqrt{m}$, как это описано, например, в работах Н. А. Измайлова и Е. Ф. Ивановой [8]. Второй метод дает линейную зависимость и позволяет использовать для экстраполяции данные для растворов с большей концентрацией. При обоих методах экстраполяции точки для растворов с концентрацией, меньше 0,001 m (0,0005 и 0,00025 m), явно отклоняются от общей закономерности, и не принимались во внимание. Оба метода экстраполяции в каждой серии измерений дали совпадающие результаты (рис. 1).

Величины разностей $(E_0 - E)$ были подвергнуты статистической обработке, как описано у Н. П. Комаря [9]. Для каждой концентрации раствора были вычислены: среднее значение разности $(E_0 - E)$ средний квадрат отклонения σ^2, средняя квадратичная ошибка среднего значения

Таблица 1

Э. д. с. цепи: стекло | HCl (x) | AgCl, Ag в хинолиновых растворах HCl и статистическая обработка результатов

Моляльность m	Серии измерений: I, E, V	I, E_0-E	II, E, V	II, E_0-E	III, E, V	III, E_0-E	IV, E, V	IV, E_0-E	Число измерений n	$(\overline{E_0-E})$	$\sigma^2\cdot 10^8$	$\sigma_{(\overline{E_0-E})}\times 10^4$	$\varepsilon\cdot 10^3$
0,0998	—	—	0	—0,285	—0,026	—0,284	0,003	—0,285	3	—0,2846	222	10,5	3,06
0,0198	0,074	—0,322	0,040	—0,325	0,015	—0,325	—	—	3	—0,324	200	10,0	2,92
0,0101	0,093	—0,341	0,059	—0,344	0,034	—0,344	0,061	—0,343	4	—0,343	200	8,15	1,92
0,0076	0,0975	—0,3455	0,065	—0,350	0,044	—0,354	—	—	3	—0,3496	1590	28,2	8,23
0,00499	0,1085	—0,3565	0,076	—0,361	—	—	0,072	—0,354	3	—0,3572	838	20,5	5,98
0,0025	0,125	—0,373	0,088	—0,373	0,065	—0,375	0,091	—0,373	4	—0,3735	75	4,35	1,02
0,00103	—	—	0,104	—0,389	0,088	—0,398	0,116	—0,398	3	—0,395	1800	24,5	7,15
0,000493	0,166	—0,414	0,125	—0,410	0,099	—0,409	0,136	—0,418	4	—0,412	1300	18,0	4,23
0,00022	0,181	—0,429	0,149	—0,434	0,115	—0,425	—	—	3	—0,429	1066	18,85	5,50
E_0	—0,248		—0,285		—0,310		—0,282						

разности $(E_0 - E)$ — $(\sigma_{(E_0-E)})$ и точность измерений ε при доверительной вероятности $\alpha = 0{,}9$. Все эти величины приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, воспроизводимость измеряемых величин оказалась хорошей: для большинства растворов колебания в величинах разностей $E_0 - E$ не превышают 1—2 mV, и лишь для некоторых растворов достигают нескольких милливольт.

Потенциал устанавливается быстро, обычно за 5—10—15 мин.

На основании средних значений $(E_0 - E)$ были вычислены концентрационные коэффициенты активности HCl в хинолине $\lg \gamma^*$ по формуле:

$$\lg \gamma^* = \frac{E_0 - E - 0{,}1183 \lg m}{0{,}1183}.$$

По вычисленным величинам $\lg \gamma^*$, приведенным в табл. 2, была построена кривая зависимости $\lg \gamma^* - \sqrt{m}$.

Как видно из рис. 2, наклон кривой в пределе совпадает с теоретическим, выражаемым предельным законом Дебая, и равен постоянной Дебая A, которая была нами вычислена для хинолина и оказалась равной $A = 13{,}12$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что стеклянный электрод с успехом может быть использован для подобных измерений в хинолине.

Растворы HCl в пиридине. Измерения велись стеклянным электродом относительно водного каломельного через систему мостиков с пришлифованными пробками и промежуточный сосуд с насыщенным раствором NH_4NO_3 в пиридине (рис. 3).

Пиридин очищался так же, как хинолин, и имел d_4^{20} 0,9819 и $n_D^{21°,0}$ 1,5087.

Проведено пять серий измерений.

На основании известной константы диссоциации HCl в пиридине, определенной Гласко [10] и равной 4×10^{-6}, мы вычислили активности водородных ионов в исследуемых растворах и построили кривую зависимости E от величины $-\lg a_{H^+}$. Для всех пяти серий измерений точки хо-

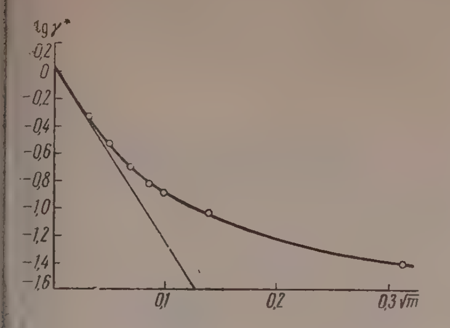


Рис. 2. Зависимость $\lg\gamma^* - \sqrt{m}$ для растворов HCl в хинолине; прямая — предельный закон Дебая

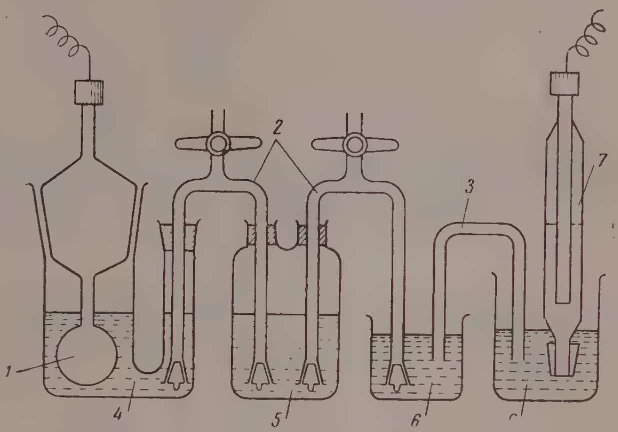


Рис. 3. Схема цепи стеклянный электрод — водный каломельный электрод для растворов HCl в пиридине: *1* — стеклянный электрод; *2* — мостики с насыщенным NH_4NO_3 в пиридине; *3* — KCl — агаровый мостик; *4* — исследуемый раствор HCl в пиридине; *5* — насыщенный раствор NH_4NO_3 в пиридине; *6* — насыщенный раствор KCl в воде; *7* — каломельный электрод

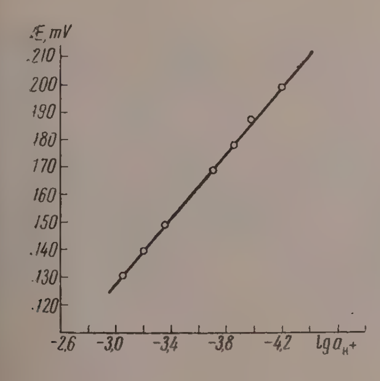


Рис. 4. Зависимость E от $-\lg a_{H^+}$ для растворов HCl в пиридине

рошо укладываются на прямую с наклоном ~ 58—59 mV. В табл. 3 и на рис. 4 приведены результаты для одной из серий измерений.

Таблица 2

Значения $\lg\gamma^*$ для растворов HCl в хинолине при 25 °C

m	$\lg\gamma^*$	*m*	$\lg\gamma^*$
0,10	—1,406	0,005	—0,717
0,02	—1,035	0,0025	—0,555
0,01	—0,904	0,001	—0,352
0,0075	—0,836		

Таблица 3

Измерения э. д. с. для растворов HCl в пиридине

c_{HCl}, *M*	$-\lg a_{H^+}$	*E*, V
0,201	3,048	0,131
0,0979	3,205	0,140
0,0487	3,355	0,149
0,00982	3,703	0,169
0,00491	3,854	0,178
0,00283	3,973	0,188
0,00098	4,203	0,199

Прямолинейность зависимости $E - \lg a_{H^+}$ и соответствие ее наклона теоретическому являются прямым указанием на наличие водородной функции у стеклянного электрода в пиридиновых растворах кислоты.

Выводы

1. Произведены измерения э. д. с. цепи стеклянный электрод — хлорсеребряный электрод в хинолиновых растворах HCl. Определен нормальный потенциал цепи, и вычислены значения $\lg\gamma^*$ для растворов HCl в хинолине.

2. Измерены значения э. д. с. цепи с переносом стеклянный электрод— водный каломельный электрод для растворов HCl в пиридине.

3. Показано наличие водородной функции у стеклянного электрода в хинолиновых и пиридиновых растворах HCl.

Львовский медицинский институт

Поступила 15.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, М. А. Бельгова, Ж. общ. химии, 8, 1873, 1938.
2. Н. А. Измайлов, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Ж. общ. химии, 15, 283, 1945; 16, 501, 1946.
3. Н. А. Измайлов, А. М. Александрова, Ж. общ. химии, 19, 1402, 1949; 20, 2127, 1950.
4. С. П. Тутунджич, Гласник Хем. друштва, кн. 20, № 3, 1955.
5. Е. Н. Виноградова, Методы опред. конц. водор. ионов, Изд-во МГУ, 1956, стр. 61.
6. Ю. В. Карякин, Чистые хим. реактивы, Госхимиздат, М.— Л., 1947, стр. 283.
7. C. K. Rull a. V. K. La Mer, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2339, 1936.
8. Н. А. Измайлов, Е. Ф. Иванова, Ж. физ. химии, 24, 1422, 1614, 1955.
9. Н. П. Комарь, Ж. аналит. химии, 7, 325, 1952.
10. M. Hlasko, Roczn. Chem., 17, 11, 1937.

THE HYDROGEN FUNCTION OF THE GLASS ELECTRODE IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS OF BASIC NATURE

F. N. Kozlenko (Lvov)

Summary

The emf's of the cells:

Ag, AgCl | HCl (x) in quinoline | glass | HCl 0.1 N in water | AgCl, Ag (1)

and

Hg | Hg_2Cl_2 | KCl sat in water | HCl (x) in pyridine | glass | HCl 0.1 N in water | AgCl, Ag

e been determined.

From the emf values and the normal potentials of the cell (1) the concentration coef- ents of activity for HCl solutions in quinoline have been calculated and the relation * $-\sqrt{m}$ has been plotted, the slope of which in the limit coincides with the theoretical. On the basis of the known dissociation constant for HCl in pyridine the activities have been calculated and the curve has been plotted of the relation between E of cell and $-\lg a_{H^+}$. A straight line was obtained with slope $\sim$59 mV.

The data obtained permit the conclusion to be drawn as to the existence of a hydrogen ction of the glass electrode in the non-aqueous basic media investigated.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 8

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАНА С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

А. Б. Гагарина и Н. М. Эмануэль

В нашей предыдущей работе были рассмотрены кинетические закономерности взаимодействия метана с двуокисью азота. В качестве основных параметров, характеризующих реакцию, были выбраны увеличение давления в ходе процесса и уменьшение концентрации двуокиси азота — окисляющего и нитрирующего исходного компонента.

Несомненно, что эти данные важны для общей характеристики реакции, но являются недостаточными для суждения о химизме процесса.

В литературе [1, 2] предложено несколько химических схем для описания взаимодействия углеводородов с NO_2. Взаимодействие углеводородов с двуокисью азота рассматривается как молекулярно-радикальная реакция. Предполагается, что при встрече молекулы углеводорода с NO_2 возникает алкильный радикал $R^\cdot$:

$$RH + NO_2 \rightarrow R^\cdot + HNO_2, \quad (1)$$

который далее реагирует с молекулой NO_2, образуя либо нитросоединение (2, а), либо нитрит (2, б):

$$R^\cdot + NO_2 \begin{cases} \xrightarrow{а} RNO_2 \\ \xrightarrow{б} RONO \end{cases} . \quad (2)$$

А. И. Титов считает, что большую роль в дальнейших стадиях процесса должно играть промежуточное нитрозосоединение, которое может образоваться при реакции радикала $R^\cdot$ с NO:

$$R^\cdot + NO \rightarrow RNO. \quad (3)$$

По схемам (1) и (2) продукты окисления (альдегиды, спирты) появляются в результате дальнейшего превращения продуктов непосредственного взаимодействия RH с NO_2 (гидролиз нитритов и изомеризация нитросоединений [1] и термический распад нитритов на алкокси-радикал и NO с последующим превращением алкокси-радикала [2]).

А. В. Топчиев [3] подвергает критическому рассмотрению обе схемы. Он отмечает в качестве основного недостатка этих схем — отсутствие экспериментальных фактов, подтверждающих те или иные элементарные стадии. Например, нитрозосоединения экспериментально не были обнаружены. Точно так же, нитриты хотя и были найдены в нескольких случаях, но промежуточная роль их не была доказана.

А. В. Топчиевым высказывается мысль, что при выяснении путей образования продуктов окисления необходимо принимать во внимание наличие в зоне реакции свободного кислорода. Взаимодействие кислорода с альдегидами и спиртами может привести к образованию продуктов глубокого окисления, которые не учитываются по схеме А. И. Титова, Бахмана и других авторов.

А. В. Топчиев считает также, что процессы, связанные с участием кислорода, носящие цепной характер, должны оказывать влияние на стадию нитрования. В этом случае, как он указывает, в рамках общей реакции нитрования мы имели бы интересный случай совместного протекания как чисто радикальной, так и цепной реакций.

Наше исследование мы посвятили выяснению и идентификации промежуточных и конечных продуктов и изучению кинетического поведения основных продуктов взаимодействия метана с NO_2.

Экспериментальная часть

Поскольку в литературе отсутствуют достаточно полные сведения о со ...зе продуктов реакции взаимодействия парафиновых углеводородов ...зуокисью азота (а также с HNO_3), особое внимание мы уделили иден...икации этих продуктов. При этом наряду с аналитическими методами, ...санными в литературе, мы использовали также ряд специально раз...отанных новых методов анализа.

Идентификация продуктов реакции. В водном растворе ...дуктов реакции CH_4 с NO_2 посредством качественной реакции на псевдонитроловую ...лоту был обнаружен нитрометан.

Количественное определение нитрометана осуществлялось полярографическим ...эдом [4]. В нашем случае применение полярографического метода анализа нитроме...а осложнялось неизбежным присутствием в водных растворах азотистой кислоты ...езультате растворения NO_2 в воде).

Мы установили, что водный раствор NO_2 после продувания инертным газом дает ...ртутном капельном электроде, в среде 0,1 *N* LiCl, характерную полярографическую ...ну около $E_{1/2} = -1{,}0$ V, совпадающую с волной нитрометана.

Высота этой волны уменьшалась при добавках щелочи и раствора $KMnO_4$. Это ...ятно, так как известно, что $KMnO_4$ окисляет HNO_2 в HNO_3, а щелочь связывает ...тистую кислоту в нитрит. Поскольку ни $NaNO_2$, ни HNO_3 при $-1{,}0$ V полярографи...ких волн не дают, был сделан вывод, что полярографическая волна водного рас...ра NO_2 при $E_{1/2} = -1{,}0$ V принадлежит азотистой кислоте.

Исходя из вышеизложенного, была принята следующая методика определения ...$_3NO_2$. Водный раствор продуктов реакции после продувания водородом титровался ...полного окисления HNO_2 в азотную кислоту в кислой среде. Для этого к пробе при...ляется раствор 0,1 *N* HNO_3 в таком количестве, чтобы после титрования среда оста...лась кислой. Затем после вторичного продувания инертным газом полярографичес...я волна нитрометана снималась в чистом виде.

Для обнаружения изомера нитрометана — метилнитрита — мы воспользовались ...т, что CH_3ONO имеет характерный спектр поглощения в ультрафиолете [5]. Опре...ление проводилось в газовой фазе, в специально спаянной кювете. Двуокись азота, ...торая поглощает в той же области, удалялась кусочками KOH, помещенными в кю...ту.

Для идентификации полинитропроизводных метана были измерены и использо...ны спектры поглощения водных растворов $CH(NO_2)_3$ и $CH_2(NO_2)_2$ в области 400—...0 mμ. При анализе газовой смеси сначала окись азота окислялась до NO_2 добавками ...слорода, затем смесь делилась на две части. Одна часть газовой смеси направлялась ... адсорбционную угольную колонку. Здесь она разделялась в токе CO_2 на O_2, CO, ...H_4, количества которых измерялись мерной бюреткой. Во второй части от газовой ...еси отделялись CO_2 и NO_2, причем последняя представляла собою сумму окиси азо...и двуокиси азота в реакции. Количества CO_2 измерялись по давлению в известном ...ъеме. Сумма окиси азота и двуокиси азота определялась в виде NO_2 обратным тит...ванием со щелочью. Концентрация двуокиси азота в реакции определялась фотомет...чески на установке, смонтированной вместе с реакционным сосудом.

В результате аналитической части работы установлено, что продуктами реакции ...вляются нитрометан, CO, CO_2, NO, следы формальдегида и HCN. Метилнитрит и про...кты глубокого нитрования отсутствуют.

Кинетика изменения концентраций компонентов реагирующей смеси

Располагая вышеописанными методами, мы получили возможность ...роследить за кинетическим поведением всех веществ, присутствующих ... смеси. Кинетические измерения были сделаны на статической вакуумной ...становке обычного типа. Сосуд представлял собою цилиндр из молибде...ового стекла с окошками из плоскопараллельных стекол, объем сосуда ...00 *см*^{3}.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования NO_2 (*1*), ...оста общего давления (*2*) и накопления нитрометана (*3*) при 360, 380 ... 400° C для смеси 100 *мм* NO_2 и 150 *мм* CH_4. Обращают на себя внимание ...ледующие особенности кинетических кривых для нитрометана. Во-пер...вых, количества нитрометана малы по отношению к исходным веществам ...меньше 10%). Во-вторых, CH_3NO_2 является промежуточным продуктом, ... е. одновременно образуется и расходуется. При 380 и 400° C промежу...точный характер CH_3NO_2 выступает особенно отчетливо. Полученный

результат находится в полном согласии с данными по термическому рас-паду CH_3NO_2 [6, 7].

Весьма интересной особенностью реакции является постоянство ско-рости роста давления и расходования NO_2 почти до конца реакции, что отмечалось уже в предыдущей работе.

Из стехиометрического уравнения для образования нитрометана сле-дует, что эта реакция приводит к уменьшению давления

$$2CH_4 + 3NO_2 \rightarrow 2CH_3NO_2 + H_2O + NO$$

Но, так как в реакции зарегистрировано небольшое количество CH_3NO_2 и коэффициент уменьшения давления при образовании нитрометана равен 0,8, то с большой степенью приближения можно считать, что Δp реакции складывается из $+\Delta p$ окисления ме-тана до CO и CO_2 и $-\Delta p$ реакции (1 в равновесии:

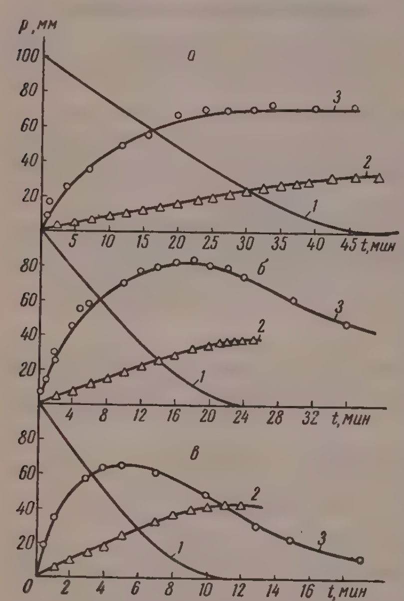


Рис. 1. Кинетические кривые: *1* — рас-ходования NO_2; *2* — роста давления и *3* — накопления нитрометана при тем-пературах: *а* — 360, *б* — 380 и *в* — 400° С для смеси 100 *мм* NO_2 и 150 *мм* CH_4

$$2NO + O_2 \underset{II}{\overset{I}{\rightleftarrows}} 2NO_2. \qquad (4$$

Поскольку при распаде нитрометана образуются газообразные продукты CO, CO_2, NO, CH_4, важно было ре-шить, является ли CH_3NO_2 единствен-ным промежуточным продуктом в процессе образования продуктов глу-бокого окисления, или имеются ка-кие-то другие пути реакции, приво-дящие к ним. Для решения этого вопроса мы сравнили скорость рас-ходования CH_3NO_2 и скорость роста давления в различные моменты реак-ции.

По данным Коттрела, Грехема и Рида [6] константа скорости рапада нитрометана равна $k = 4 \cdot 10^{14}$exp $(-53600/RT)$ *сек*$^{-1}$, по данным Гил-ленбранда и Килпатрика [7] $k =$ $= 10^{13,6}$ exp $(-50000/RT)$ *сек*$^{-1}$. При 360° $k = 1{,}7 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$, при 400° $k = 2{,}09 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$ по данным [6], и $k_0 = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ при 360°, $k =$ $= 3{,}03 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$ при 400° С по [7]

Из рис. 1 (кривая *3*) видно, что в момент времени $t = 26$ *мин* концент-рация нитрометана при 360° С равна 7 *мм*. Скорость расходования нитро-метана в данный момент времени $-d[CH_3NO_2]/dt = 1{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot 7 \cdot 60$ *мм/мин* = $= 0{,}0714$ *мм/мин* по [6] и 0,122 *мм/мин* по [7]. Из стехиометриче-ского уравнения для распада нитрометана, учитывающего образовани наблюдаемых на опыте газовых продуктов

$$6CH_3NO_2 = 2CO + CO_2 + 4NO + 4H_2O + CH_4 + C_2H_6 + N_2$$

следует, что распад нитрометана может привести к увеличению давлени примерно в 2,5 раза. Таким образом, скорость образования газообразны продуктов при распаде нитрометана должна быть равна 0,178 *мм/ми* по [6] и 0,305 *мм/мин.* по [7]. Наряду с этим в этот момент времен скорость роста давления в изучаемой реакции при 360° С составляе 0,77 *мм/мин* Сравним интересующие нас скорости при более высоко температуре, например, 400° С.

Рассмотрим точку, соответствующую 10 мин на кривой 3 рис. 1. десь — $d[CH_3NO_2]/dt = 2{,}09 \cdot 10^{-3} \cdot 4{,}5 \cdot 60 = 0{,}564$ *мм/мин* по [6] и 82 *мм/мин* по [7]. С учетом стехиометрического коэффициента прироста вления при распаде нитрометана, скорость роста давления должна ставить 1,41 *мм/мин* по [6] и 2,04 *мм/мин* по [7]. В то время как скорость роста давления в реакции метана с двуокисью азота при 400° С ставила 4,0 *мм/мин*.

Из проведенных расчетов следует, что примерно половина продуктов убокого окисления метана образуется, минуя стадию образования нитрометана. Эти расчеты весьма приизительны. Вероятно, доля несредственного окисления метана CO и CO_2 больше, чем половина, так как в расчетах мы использовали скорость роста давления, а скорость окисления. Между ими величинами существует соотношение, понятное из следующего уравнения

$$p_{\text{окисл}} \approx \Delta p_{\text{реакции}} - \Delta p_{\text{равновесия}} \quad (4)$$

При 380° и начальных давлениях CH_4 125 *мм* и NO_2 120 *мм* были олучены кинетические кривые асходования исходных веществ и акопления всех продуктов реакции как газообразных, так и конденсирующихся, за исключением H_2O, рис. 2. Замечательно, что мы пять встречаемся с явлением постоянства скорости расходования е только NO_2, но и CH_4. Количества кислорода измерялись нами течение 15 мин, так как из-за уменьшения его концентрации в меси и сложности анализа дальнейшие измерения становятся мало надежными. Полный анализ продуктов позволяет сделать балансовые расчеты по углероду и зоту. Данные по балансу сведены в табл. 1.

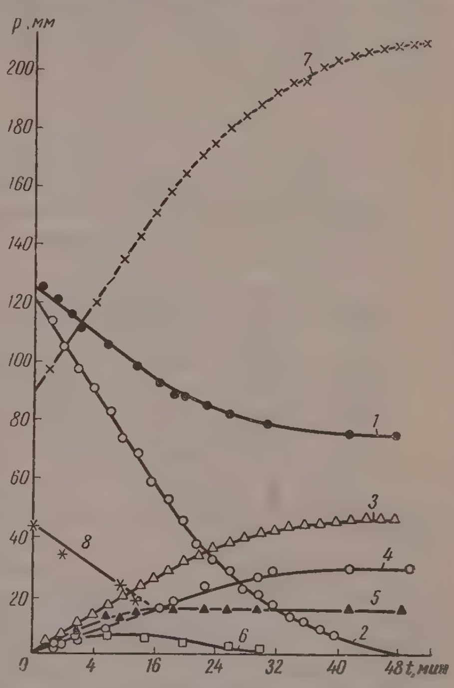


Рис. 2. Распределение концентраций исходных и конечных веществ по ходу реакции для смеси 120 *мм* и 125 *мм* CH_4 при 380°С: 1 — CH_4; 2 — NO_2; 3 — рост давления; 4 — CO_2; 5 — CO; 6 — CH_3NO_2; 7 — NO; 8 — O_2

В столбцах ΣC и ΣN приведены количества (в *мм* рт. ст.) всех соединений, которые содержат атом углерода, и всех соединений, которые содержат атом азота соответственно. Баланс сведен по всему ходу и, как видно из таблицы, соблюдается довольно хорошо. Баланс по H и O не водился, поскольку вода в наших опытах не анализировалась. Результаты газового анализа позволяют подойти к решению вопроса об общем кинетическом уравнении процесса.

Оказалось, что постоянная скорость по ходу реакции может быть описана следующим эмпирическим уравнением

$$w = k\frac{[CH_4][NO_2]}{[O_2]},$$

де k — суммарная константа скорости, а $[CH_4]$, $[NO_2]$, $[O_2]$ — текущие давления метана, двуокиси азота и кислорода. В табл. 2 приводятся ре-

Таблица 1

Время реакции, *мин.*	Количества даны в *мм* рт. ст.							
	CH_4	CO_2	CO	CH_3NO_2	ΣC	NO	NO_2	ΣN
0	125	0	0	0	125	88	120	208
5	115	3,5	3	5,5	126	108	100	213,5
10	105	8,5	12	6,5	132	127	80	213,5
15	96	13,5	15	5,5	130	146	61	212,5
20	87,5	19	15	4	125,5	163	44	211
25	82	25	15	3	125,0	176	26	207
30	78,5	26,5	15	2	122	186	14	202

Таблица 2

Время реакции, *мин.*	Количество в *мм* рт. ст.				$\frac{[CH_4][NO_2]}{[O_2]} = \frac{w}{k} \cdot 10^{-2}$
	CH_4	NO_2	NO	O_2	
0	125	120	88	46,0	326
2	120	111	97	41	325
4	116,5	104	104	37	327
6	113	96	112	33	328
8	109,5	88	120	29,5	327
10	104,5	80	127	26	325
12	102	73	135	23	327
14	98	65	143	19,5	327

зультаты расчета величины w/k в *мм* рт. ст., которые сделаны для периода времени до 15 мин. от начала реакции.

Результаты полного анализа продуктов показывают, что вся двуокись азота (за исключением того количества, которое заключено в нитрометане) превращается в NO. Поскольку реакция CH_4 с NO_2 потребляет NO_2 и увеличивает в системе концентрацию NO, равновесие (2) должно все время перестраиваться вслед за реакцией. Перестройка равновесия приводит в конечном счете к увеличению действующей концентрации NO_2. Это обстоятельство приводит к тому, что в реакцию вступает большее количество метана, нежели можно было ожидать, исходя из исходной концентрации NO_2. В результате глубина процесса образования нитрометана увеличивается, что и наблюдается на опыте.

На рис. 3 приведены кинетические кривые накопления нитрометана для трех составов равновесных смесей *A*, *B*, *C*, причем, во всех случаях начальное давление метана было 150 *мм* и начальное давление NO 100 *мм* рт. ст.

Кинетическая кривая *2* получена с равновесной смесью *B*, образовавшейся при введении в сосуд только NO_2 и диссоциации последней ($p_{NO_2} = 100$ *мм*, $p_{NO} = 78{,}6$ *мм*, $p_{O_2} = 39{,}3$ *мм*). Кривая *1* отвечает равновесной смеси *A*.

Последняя получена при введении в реакционный сосуд определенных количеств NO_2 и O_2 так, чтобы после установления равновесия до начала реакции равновесная смесь состояла из $p_{NO_2} = 100$ *мм*, $p_{NO} = 33{,}6$ *мм*, $p_{O_2} = 376$ *мм* рт. ст.

Кривая *3* отвечает равновесной смеси *C*, полученной при введении в реакционный сосуд NO_2 и NO в таком количестве, чтобы после установления равновесия до начала реакции равновесная смесь состояла из $p_{NO_2} = 100$ *мм*, $p_{NO} = 343$ *мм*, $p_{O_2} = 2$ *мм* рт. ст. В расчетах мы пользовались значениями констант равновесия (4), полученными Боденштейном [8

Из сопоставления этих трех равновесных смесей видно, что условия бразования добавочного количества NO_2, вступившего в реакцию сверх сходного, наименее благоприятны для равновесной смеси *C*. Одновремен- о с этим из рис. 3 видно, что смеси *C* отвечает наименьшее количество итрометана в реакции. Так как в смеси *C* очень мало свободного кисло- ода, а следовательно, и масштаб реакции (II) очень невелик, очевидно, авновесие вообще не сказывается на реакции CH_4 с NO_2 и глубина про- есса нитрования соответствует начальным концентрациям метана (150 *мм*) двуокиси азота (100 *мм*). Что касается окислительного направле- ия реакции CH_4 с NO_2, то оно также усиливается по мере увеличения обавочного количества NO_2.

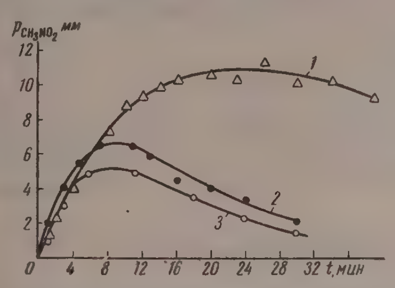


Рис. 3. Кинетические кривые накопления нитрометана при 380° С, $\overset{\circ}{p}_{CH_4} = 150$ *мм* и следующих составах равновесной смеси: NO_2, NO, O_2: *1* — 100 $\overset{\circ}{p}_{NO_2}$, 33,6 $\overset{\circ}{p}_{NO}$, 376 $\overset{\circ}{p}_{O_2}$; *2* — 100 $\overset{\circ}{p}_{NO_2}$, 78,6 $\overset{\circ}{p}_{NO}$, 39,3 $\overset{\circ}{p}_{O_2}$; *3* — 100 $\overset{\circ}{p}_{NO_2}$, 343 $\overset{\circ}{p}_{NO}$, 2 $\overset{\circ}{p}_{O_2}$

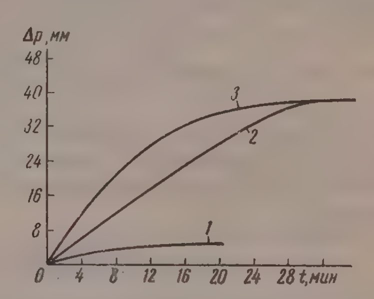


Рис. 4. Кинетические кривые роста давления при 380° С, $\overset{\circ}{p}_{CH_4} = 150$ *мм* и различных составах равновесной смеси. Количественные соотношения между давлениями NO_2, NO и O_2 приведены в подписи к рис. 3

Однако на кривых роста общего давления (рис. 4, кривые *1*, *2*, *3*), олученных для тех же смесей *A*, *B*, *C*, мы встречаемся с кажущимся одавлением окислительного направления по мере увеличения в системе вободного кислорода. Безусловно, это явление связано с тем, что по- кольку почти вся прореагировавшая двуокись азота превращается в окись зота, то по мере искусственного увеличения концентрации кислорода асштаб реакции (II) равновесия (4) усиливается. Отсюда прирост об- щего давления системы уменьшается. Из выше изложенных рассуждений тановится понятным увеличение скорости роста давления при добавках О, описанное в предыдущей статье.

При обсуждении механизма реакции взаимодействия парафиновых углеводородов с двуокисью азота процесс (1) всеми авторами принимается качестве первичного. Для обоснования этой точки зрения были прове- дены следующие расчеты. Мы подсчитали тепловой эффект реакции

$$CH_4 + NO_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + HNO_2 \qquad (5)$$

ак разность стандартных теплот образования продуктов реакции и стан- артных теплот образования исходных веществ. Значения стандартных нтальпий взяты из [9] $\Delta H_{f°\,(NO_2)} = 8{,}09$ *ккал/моль*, $\Delta H_{f°\,(CH_4)} = -17{,}89$ *ккал/моль*, $\Delta H_{f°\,(\dot{C}H_3)} = 32$ *ккал/моль*; для HNO_2 — из работы рея и других [10]. $\Delta H_{f°\,(HNO_2)} \approx -20$ *ккал/моль*. Отсюда для интересую- щего нас процесса (5) $\Delta H = \Delta H_{f°(\dot{C}H_3)} + \Delta H_{f°\,(HNO_2)} - \Delta H_{f°\,(CH_4)} - \Delta H_{f°\,(NO_2)} = 21{,}8$ *ккал/моль*.

Таким образом, реакция (5) эндотермична на ~ 22 *ккал/моль*. Активационный барьер этой реакции можно приблизительно подсчитать по правилу Поляньи с коэффициентами в уравнении, приведенными в монографии Н. Н. Семенова [11]

$\varepsilon_0 = 11{,}5 - 0{,}25\,|\Delta H| = 6{,}05$ *ккал/моль*.

Следовательно, энергия активации реакции равна ~ 28 *ккал/моль*. Если действительно реакция (5) имеет $E = 28$ *ккал/моль*, то, как показывают простые расчеты, она должна идти с измеримой скоростью при 200° и выше. Действительно, примем, что реакция идет с такой скоростью, что при $p_0 = 760$ *мм* рт. ст. за 30 мин. реагирует половина вещества. Для бимолекулярной реакции константа скорости $k = 1/\tau_{1/2}c_0$, где $\tau_{1/2}$ — время полупревращения, равное 30 мин., а c_0 — начальная концентрация

$$c_0 = p\frac{10^{19}}{T} = \frac{7{,}6\cdot 10^2\cdot 10^{19}}{5\cdot 10^2} = 1{,}52\cdot 10^{19}\ \textit{см}^{-3}$$

(концентрация рассчитывается как число молекул в *см*³, принято, что температура проведения реакции составляет величину порядка 200°). Следовательно, такая бимолекулярная реакция должна иметь константу скорости

$$k = \frac{1}{1{,}52\cdot 10^{19}\cdot 1{,}8\cdot 10^3} = 3{,}6\cdot 10^{-23}\ \textit{см}^3\ \textit{сек.}^{-1}.$$

Вычислим, при каких температурах реакция пойдет с приведенной выше скоростью, если ее $E = 28$ *ккал/моль*

$$k = P\cdot k_0 e^{-E/RT}.$$

Мы принимаем, что реакция имеет нормальный предэкспонент, т. е. идет без стерических затруднений ($P = 1$), тогда $k = 3{,}6\cdot 10^{-23} = 10^{-10}\cdot 10^{-28\,000/4{,}57\,T}$

и

$$T = \frac{28\,000}{4{,}57\cdot 12{,}437} = 492^\circ K,\ \text{т. е. } T = 220^\circ\,C.$$

Итак, реакция (5) при указанных предположениях должна идти с вполне измеримой скоростью уже при 220° С. Действительно, по данным Урбанского и Слона [12], реакция CH_4 с NO_2 заметна при температуре, начиная с 200° С. Таким образом, приведенные расчеты показывают, что введение элементарной стадии (1) в химические механизмы реакций нитрования углеводородов является правомочным.

Выводы

1. Идентифицированы продукты взаимодействия метана с двуокисью азота. В продуктах реакции обнаруживаются нитрометан, CO, CO_2, NO небольшие количества формальдегида и HCN.

2. Проведен количественный анализ продуктов реакции и с хорошей точностью сведен баланс по углероду и азоту.

3. Установлен промежуточный характер образования нитрометана.

4. Показано, что взаимодействие метана с NO_2 осуществляется по двум самостоятельным направлениям. Одно из этих направлений — нитрование метана с образованием нитрометана; второе — глубокое окисление метана кислородом двуокиси азота (окисление связанным кислородом).

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
21.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

А. И. Титов, Ж. общ. химии, 10, 1879, 1940; 16, 1896, 1946; 18, 465, 1948; 19, 1472, 1949.
J. Bachman, L. M. Addison et al., J. Organ. Chem., 17, 906, 1952.
А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и др. органических соединений, Изд-во АН СССР, М., 1956.
Ivett. Industr. and Engng Chem., 13, 339, 1941.
Р. Пирс и А. Гейдон, Отождествление молекулярных спектров, ИИЛ, М., 1949, стр. 93.
Cottrell, Graham, Reid, Trans. Faraday Soc., 47, 584, 1951.
Hillebrand, Kilpatric, J. Chem. Phys., 21, 525, 1953.
M. Bodenstein, Z. phys. Chem., 100, 123, 1922.
«Selected values of chemical thermodynamic properties» Nat. Bur. Standards, Washington, 1952.
P. Gray, A. D. Yoffe, L. Roselaar, Trans. Faraday Soc., 51, 1489, 1956.
Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954, стр. 30.
T. Urbanski, N. Slon, C. R., 263, 620, 1936.

KINETICS AND MECHANISM OF THE REACTION BETWEEN METHANE AND NITROGEN DIOXIDE

A. B. Gagarina and *N. M. Emanuel'* *(Moscow)*

Summary

The reaction between methane and nitrogen dioxide has been shown to proceed in o parallel directions, one being nitration to form nitromethane and the other the oxidan of methane by the oxygen of nitrogen dioxide with the formation of CO and CO_2. ese products are however also formed from nitromethane, which is both produced and omposed in the process of reaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 8

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СПЛАВОВ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

П. П. Пугачевич

Для изучения поверхностного натяжения σ сплавов легкоплавких металлов, образующих при комнатной температуре твердую фазу, был сконструирован и построен стеклянный комбинированный прибор (рис. 1), в котором можно было не только измерять поверхностное натяжение, но и приготовить, не охлаждая и не вскрывая прибора, большое количество сплавов. Прибор позволил с точностью до 0,2% производить измерения σ сплавов, отличающихся друг от друга по концентрации на 10^{-6} и даже 10^{-7} вес% добавки, а также исключить химический или спектральный анализ приготовленных сплавов. В результате производительность работы с комбинированным прибором оказалась во много раз выше, чем при работе с другими приборами, описанными в литературе.

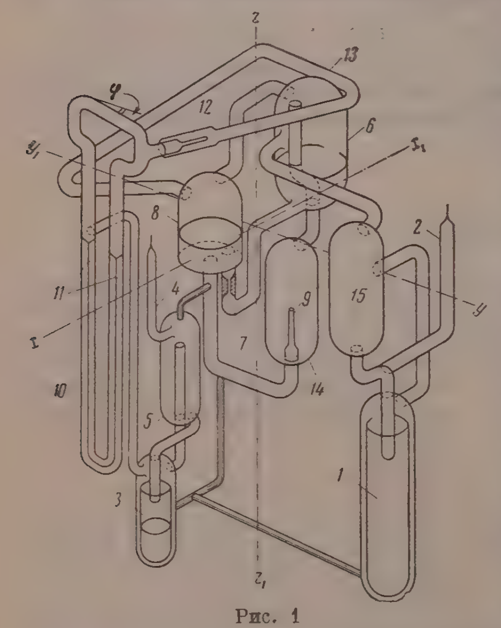


Рис. 1

Тщательно вымытый и высушенный комбинированный прибор припаивался к вакуумной установке и подвергался многочасовой термовакуумной обработке. После этого в стакан *1* через трубку *2* (рис. 1) по весу переплавлялось определенное количество чистого металла, а в стакан *3* через трубку *4* — некоторое количество достаточно концентрированной лигатуры (сплава исследуемого металла с добавкой другого металла), концентрация которой определялась перед этим химическим путем. Прибор затем в горячем состоянии отпаивался от вакуумной установки и на вращающейся рамке *16* (рис. 2), к которой он крепился еще до термовакуумной обработки, помещался в предварительно нагретый вращающийся термостат со смотровыми окнами, указанными на рис. 2 пунктирной линией. Как видно из рис. 2, стержень *17* вращающейся рамки крепился муфтами *18* и *19* к консолям на капитальной стене. При помощи ручки *20*, которая вдвигалась внутрь термостата до упора, рамка с прибором поворачивалась вокруг оси yy_1 по часовой стрелке на угол, равный приблизительно 180° и благодаря этому металл из стакана *1* (рис. 1) попадал в резервуар *6*, а лигатура из стакана *3* перетекала в резервуар *5*. По возвращении прибора в исходное положение (рис. 1) лигатура из резервуара *5* стекала в стакан *3*, а металл через узкий капилляр *7* начинал медленно перетекать из резервуара *6* в «манометрическую» трубку *8* и капилляр *9*.

Благодаря небольшому зазору в крышке термостата (рис. 2) и тому, что ручка после того как прибор возвращался в исходное положение, перемещалась вправо, ка переставала касаться термостата, и на процесс заполнения металлом манометеской трубки *8* не оказывали влияния вибрации термостата, боковые стенки коого, дно и крышка независимо питались переменным током через автотрансфорэры.

По достижении максимального давления в капле расплавленного металла, обраощейся на срезе капилляра *9*, с кончика капилляра начинали падать капельки мела. Зная высоту столба металла (она измерялась катетометром), соответствующую му давлению и равную расстоянию от среза капилляра до поверхности расплавного металла в манометрической трубке *8*, плотность металла при температуре исдования, а также радиус капилляра *9* кно было рассчитать поверхностное натяие металла по формуле Кантора [1].

После многократных измерений σ чисо металла при данной температуре произили исследования при других температуи затем приступали к приготовлению вого, наиболее разбавленного раствора. я этого стержень *21* (рис. 2) перемещали рх настолько, что конец его входил в паз вращающейся рамки, и он крепился винмуфты *23*. Затем конус *24* перемещался рх до упора в муфте *25* и крепился к ржню *17* винтом *26*, а стержень *17* в ю очередь освобождался от муфт *18* и *19*, ермостат поворачивался вокруг оси yy_1 отив часовой стрелки настолько, что часть ходной лигатуры из стакана *3* (рис. 1) попала в микробюретку *10*. Затем термостат звращали в исходное положение, катетотром измеряли уровни лигатуры в коленах кробюретки *10* по отношению к меткам *11*, ворачивали рамку вокруг оси zz_1 по часой стрелке на 90° и снова вращали термост вокруг оси yy_1 против часовой стрелки столько, что лигатуры из микробюретки попадала в дозирующий капилляр *12*. ри помощи легкого постукивания рукою стержню *17* (рис. 2) выкапывали некоторое личество лигатуры в трубку *13* и вслед за им возвращали прибор в исходное положение, представленное на рис. 1. Лигатура, литая в *13*, попадала при этом в манометическую трубку *8*, так как отдельные участтрубки *13* по отношению к плоскости xy ли расположены под некоторыми острыми лами, а лигатура, оставшаяся в дозиующем капилляре *12*, сливалась в микробюретку *10*, где уровни ее снова измерялись отношению к меткам *11*. По разности уровней до и после отливания находили объем литой лигатуры; зная этот объем, концентрацию лигатуры и плотность ее при данной мпературе, а также зная количество чистого металла, переплавленного в прибор, ожно было легко рассчитать концентрацию приготовленного раствора.

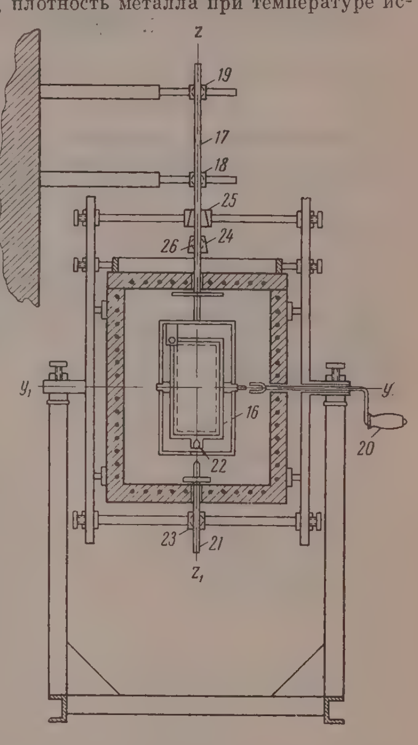


Рис. 2

Перед измерением поверхностного натяжения приготовленного раствора стеркень *17* крепился муфтами *18* и *19* к консолям, стержень *21* и конус *24* опускались низ — в положение, представленное рис. 2, и после этого приступали к перемешианию и измерению поверхностного натяжения раствора аналогично тому, как это писывалось для случая измерения σ чистого металла. Так как плоскость микробюетки *10* составляла некоторый острый угол φ с плоскостью zy_1, то при измерении σ аствора, т. е. при вращении прибора вокруг оси yy_1 по часовой стрелке на угол, превышающий 90°, оставшаяся в микробюретке лигатура сливалась в стакан *3*. Приготовение второго и последующих сплавов и измерение их поверхностного натяжения происходило точно так же, как это было описано выше.

После того как исследование всех приготовленных растворов заканчивалось, рама с прибором крепилась к термостату так, как это было описано для случая приготовения растворов, и термостат поворачивался вокруг оси yy_1 по часовой стрелке на 60°. Благодаря этому металлический раствор из резервуаров *6*, *8* и *14* попадал вначале при повороте на 270°) в промежуточный резервуар *15*, а затем в стакан *1*, тогда как игатура, оставшаяся от исследований в стакане *3*, сначала попадала в резервуар *5* поворот на 180°), а при дальнейшем вращении термостата сливалась в стакан *3*. Когда след за этим прибор охлаждали до комнатной температуры, то сплав в стакане *1* и

неиспользованная лигатура в стакане *3* обычно разрушали стекло стаканов, но они, как видно из рис. 1, легко заменялись новыми, и прибор подготавливался для исследования поверхностного натяжения других сплавов.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

Поступила
17.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Cantor, Ann. d. Physik, 20, 399, 1892.

COMBINATION APPARATUS FOR SURFACE TENSION MEASUREMENTS OF ALLOYS OF LOW MELTING METALS

P. P. Pugachevich *(Moscow)*

Summary

A combination apparatus has been described for determining the surface tension of low melting alloys forming a solid phase at room temperature. The apparatus permits preparation of alloys differing by 10^{-6}—10^{-7}% by weight of the addition and determination of their surface tension. Chemical or spectral analysis of the specimens prepared is excluded.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

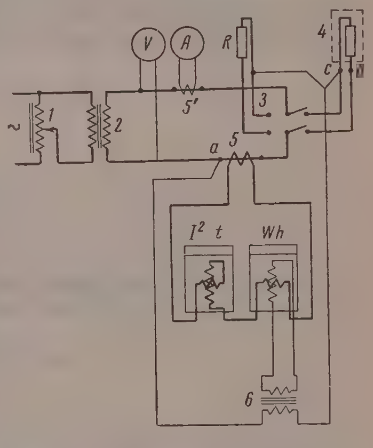
XXXIII 1959 № 8

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАБОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА В КАЛОРИМЕТРИИ

Н. Г. Вострокнутов, А. Н. Корнилов, Г. Л. Гальченко, С. М. Скуратов и Б. И. Тимофеев

Во многих случаях для определения теплот реакций, протекающих с достаточной ростью лишь при высоких температурах, может быть использована калориметрича бомба, снабженная электрической печью.

Препятствием для применения этого прямого метода является трудность измере работы электрического тока в условиях, когда сила тока и падение напряжения тро изменяются в широких пределах вследствие того, что сопротивление нагреваьного элемента печи увеличивается в нелько раз за короткое время, в течение кото о достигается требуемая для проведения кции температура.



В работе [1] указывается на применение в м случае точного ваттметра, но о схеме и оде измерения никаких сведений не при ится.

Ниже дано описание установки, приме нной нами для измерения работы электри кого тока в печи калориметрической бы.

Измерительная схема. Схема ановки приведена на рисунке.

Напряжение переменного тока 220 V от одской сети (50 *гц*) понижается лаборатор м автотрансформатором *1* до 140—150 V и дается на трансформатор *2* с коэффициен м трансформации 127/12 V. В цепь вто чной обмотки трансформатора *2* переклю елем *3* вводится нагревательный элемент и *4* или балластное сопротивление R (око 1 Ω). Нагревательный элемент печи выполнен из платины и имеет сопро ление 0,25 Ω при 20° С. Посредством трансформатора тока *5* (коэффициент нсформации 20/5 А) в цепь вторичной обмотки трансформатора *2* включены счетчик ивной энергии Wh и счетчик потерь I^2t. На счетчик Wh подается напряжение с уча а цепи *ac* (около 15 V) через повышающий трансформатор *6*. В качестве счетчика ивной энергии в установке использован переносный однофазный счетчик типа *Ei* 55 (Сименс) на 5 А и 120 V *; счетчик I^2t был специально изготовлен в отделении ктрических измерений ВНИИК (Москва) **. Для повышения стабильности пока ний оба счетчика термостатированы при 27 ± 0,1° С. Перед проведением измерений тчики на 3—4 часа включались в цепь балластного сопротивления R.

Показанные на схеме амперметр и вольтметр служат для наблюдения за режимом боты установки; амперметр включен в цепь при помощи трансформатора тока *5′*.

Напряжение, подаваемое на трансформатор *2*, устанавливается заранее и во время лориметрического опыта не регулируется. Сила тока в печи в первые 10 сек. после лючения составляет в среднем около 20 А, затем в течение 50 сек. снижается из-за еличения сопротивления нагревателя до 12,5 А и далее остается почти постоянной. к через печь пропускается в течение 180 сек. При этом режиме исходные для реакции щества нагреваются до 1300° С за время около 1 мин.

Принцип измерений. Из схемы (рисунок) следует, что сила тока, про дящего через оба счетчика, пропорциональна силе тока I в нагревательном элементе

---

* В дальнейшем предполагается использовать счетчик, разработанный ВНИИК осква), имеющий меньшее сопротивление последовательной обмотки и примерно три раза более высокую точность отсчета.

** Об устройстве счетчика см. [2].

печи, а на счетчик Wh подается напряжение, пропорциональное сумме падений напряжения на участках цепи ab и bc (печь).

Зависимость между числом оборотов N счетчика Wh и работой тока в нагревателе печи и на участке цепи ab выражается соотношением:

$$k'N = \int_0^t (\Delta V_{ab} + \Delta V_{bc})\, Idt = R_{ab} \int_0^t I^2 dt + \int_0^t \Delta V_{bc} Idt, \quad (1)$$

где ΔV_{ab} и ΔV_{bc} — падения напряжения на участках цепи ab и bc (печь), соответственно, а k' — коэффициент пропорциональности *.

Показание счетчика потерь пропорционально интегралу

$$\int_0^t I^2 dt,$$

т. е.

$$R_{ab} \int_0^t I^2 dt = q'n, \quad (2)$$

где n — число оборотов этого счетчика, q' — коэффициент пропорциональности.

Электрическую работу в нагревателе печи можно выразить через показания обоих счетчиков, используя уравнения (1) и (2):

$$\int_0^t \Delta V_{bc} Idt = k'N - q'n. \quad (3)$$

Так как

$$\int_0^t \Delta V_{bc} Idt = cQ, \quad (4)$$

где c — переходный коэффициент от джоулей к калориям, а Q — выделившееся тепло, то уравнение (3) преобразуется в следующее:

$$Q = kN + qn \quad (5)$$

где

$$k = k'/c \text{ и } q = -q'/c.$$

Разделив обе части уравнения (5) на N, получим:

$$Q/N = k + qn/N. \quad (6)$$

Уравнение (6) использовалось для градуировки счетчиков в тепловых единицах.

Градуировка счетчиков. Для определения коэффициентов k и q [уравнение (6)] проводилась серия калориметрических опытов, в которых через печь бомбы пропускался ток в течение 180 сек.; измерялся подъем температуры калориметра, и отмечались показания обоих счетчиков.

Количество тепла, введенного в калориметр электрическим током, находилось как произведение из подъема температуры (исправленного необходимыми поправками [3]) на тепловое значение. Тепловое значение калориметра W было определено с точностью $\pm 0{,}02\%$ сожжением эталонной бензойной кислоты. Подъем температуры калориметра в градуировочных опытах и в опытах по определению теплового значения составлял около трех градусов.

Результаты опытов, проведенных для определения коэффициентов k и q, даны в таблице

$$k = \frac{\Sigma (n/N)\, \Sigma (n/N) (Q/N) - \Sigma (Q/N)\, \Sigma (n/N)^2}{(\Sigma n/N)^2 - m \Sigma (n/N)^2}$$

$$k = 587{,}1 \text{ кал/оборот};$$

* Участок цепи ab выполнен медными проводами большого сечения; нагреванием их во время опыта можно пренебречь и считать сопротивление R_{ab} постоянным.

$$q = \frac{\Sigma (n/N) \Sigma (Q/N) - m \Sigma (n/N)(Q/N)}{(\Sigma n/N)^2 - m \Sigma (n/N)^2}, \tag{8}$$

$$q = -28{,}46 \text{ кал/оборот}; \; m \text{ — число опытов}, \; Q_{выч} = kN + qn, \tag{9}$$

Градуировка счетчиков

$Q_{эксп}$, кал	Число оборотов		$Q_{выч}$, кал	$\Delta = Q_{эксп} - Q_{выч}$	$Q_{эксп}/N$	n/N
	N	n				
7432	$15{,}01_6$	$48{,}70_5$	7430	+2	494,9	3,244
7436	$15{,}02_0$	$48{,}48_0$	7438	−2	495,1	3,228
7424	$15{,}00_8$	$48{,}82_0$	7422	+2	494,7	3,253
7429	$15{,}01_0$	$48{,}45_5$	7433	−4	494,9	3,228
7448	$15{,}01_3$	$48{,}15_1$	7444	+4	496,1	3,207
7447	$15{,}01_0$	$47{,}99_1$	7446	±1	496,1	3,197
7447	$15{,}01_8$	$47{,}80_7$	7456	−9	495,9	3,183
7482	$15{,}00_9$	$46{,}43_7$	7490	−8	498,5	3,094
7510	$15{,}01_6$	$46{,}17_8$	7502	+8	500,1	3,075
8140	$16{,}27_0$	$49{,}65_7$	8139	+1	500,3	3,052
8018	$16{,}04_7$	$49{,}18_5$	8021	−3	499,7	3,065
8014	$16{,}02_5$	$49{,}23_7$	8007	+7	500,1	3,072
7654	$15{,}35_3$	$48{,}09_7$	7645	+9	498,5	3,133
8256	$16{,}48_2$	$49{,}88_9$	8257	−1	500,9	3,027
8022	$16{,}03_0$	$48{,}60_8$	8028	−6	500,4	3,032

В столбце 1 таблицы указано количество тепла $Q_{эксп}$, введенного в калориметр ктрическим током в данном опыте; в столбцах 2 и 3 приведены показания счетов N и n. По данным столбцов 1, 2 и 3 вычислены отношения $Q_{эксп}/N$ и n/N олбцы 6 и 7); по этим последним методам наименьших квадратов рассчитывались ффициенты k и q по формулам (7) и (8), приведенным после таблицы. Значения ыч (столбец 4) получены по уравнению (9) при использовании найденных значе- k и q, определенных в опыте N и n. Среднее значение разности $\Delta = Q_{эксп} - Q_{выч}$ составляет $\pm 0{,}06\%$, что и определяет точность измерения энергии.

Градуировочные опыты проводились на протяжении 2,5 месяцев и выявили хошее постоянство коэффициентов k и q.

Применение установки в калориметрии. При проведении ледуемой реакции режим нагрева печи током целесообразно выбирать близким ежиму нагрева в градуировочных опытах. Выделяемое реакцией тепло Q (реакции) одится по уравнению:

$$Q \text{ (реакции)} = W\Delta\vartheta - (kN + qn),$$

W — тепловое значение; $\Delta\vartheta$, N и n — соответственно подъем температуры калорира и показания счетчиков в данном опыте; k и q — коэффициенты, определяемые адуировкой.

Дополнение: замена в установке счетчика $W_{15}Ei_{55}$ (Сименс) на счетчик ВНИИК п В-3, конструкция Н. Г. Вострокнутова) позволила снизить погрешность измеий энергии до 0,02% в тех же условиях проведения опытов.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 27.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

C. Kröger, W. Janetzko, Z anorgan. allgem. Chem., 284, 83, 1956.
Н. Г. Вострокнутов, Электрические счетчики и их эксплуатация, Госэнергоиздат, Москва, 1950.
М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, Москва, 1954.

ARRANGEMENT FOR MEASURING THE WORK OF ALTERNATING CURRENT IN CALORIMETRY

***N. G. Vostroknutov, A. N. Kornilov, G. L. Gal'chenko, S. M. Skuratov* and *B. I. Timofeev* (*Moscow*)**

Summary

An arrangement for measuring the work of alternating current under conditions o rapid change over wide limits in current density and voltage of a heater has been de scribed. The main elements of the arrangement are a standard single phase alternating cur rent meter and a meter giving the product of the square current density and time. Th accuracy of the determination of the work of the current is ±0.06%. The arrangement i designed for use in calorimetric studies.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 8

ДИСКУССИЯ

О ЧИСЛАХ ПЕРЕНОСА В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

О. А. Есин, Г. А. Тетерин и И. Н. Захаров

Экспериментальные трудности определения чисел переноса (n) ионов в чистых рас-вленных солях отмечались в литературе давно [1, 2]. Наряду с этим неоднократно казывалось мнение, что подобные измерения не только сложны, но даже принци-льно невозможны. Так, например, согласно Шварцу [3], число переноса катиона дном и том же электролите будет равно единице или нулю в зависимости от кон-укции электролизера и от того, обратимы ли электроды по отношению к катиону анионy. Присоединяясь к этому, Иост [4] полагает, что применение радиоактив-индикаторов также не решает вопроса, так как здесь отсутствует «система коор-ат», которой в растворах и твердых солях служат растворитель и кристаллическая етка.

Сравнительно недавно подобную точку зрения пытался теоретически обосновать дхейм [5]. Исходя из того, что наложение однородного электрического поля на лю-нейтральное тело не сообщает ему какой-либо силы, он допускает применимость она сохранения количества движения при электролизе, т. е.

$$M^i_A \bar{V}^i_A + M^i_B \bar{V}^i_B + M^\circ_A \bar{V}^\circ_A + M^\circ_B \bar{V}^\circ_B + M_E \bar{V}_E + M_P \bar{V}_P = 0. \tag{1}$$

сь M^i_A и M^i_A — массы анионов и катионов в межэлектродном пространстве, $_A$ и M°_B — то же за электродами, M_P — масса диафрагмы, а M_E — электродов; алогично $\bar{V}^i_A$, $\bar{V}^i_B$, $\bar{V}^\circ_A$, $\bar{V}^\circ_B$, $\bar{V}_P$ и $\bar{V}_E$ — векторы значения их скоростей.

Так как при таком предположении неподвижным должен остаться только общий тр всех масс, то становится возможным перемещение отдельных частей системы действием внешнего поля. В частности, центр масс ионов в межэлектродном остранстве движется со скоростью

$$\bar{V}' = \frac{M^i_A \bar{V}^i_A + M^i_B \bar{V}^i_B}{M^i_A + M^i_B}. \tag{2}$$

личина $\bar{V}'$ отождествляется Сандхеймом со скоростью перемещения всей межэлек-одной жидкости. Тогда из уравнения (2) следует, что

$$M^i_A (\bar{v}^i_A - \bar{V}') + M^i_B (V^i_B - \bar{V}') = 0, \tag{3}$$

е., что отношение наблюдаемых скоростей движения ионов обратно пропорциональ-их массам:

$$\frac{\bar{V}^i_A - \bar{V}'}{\bar{V}^i_B - \bar{V}'} = \frac{\bar{U}^i_A}{\bar{U}^i_B} = \frac{M^i_B}{M^i_A}. \tag{4}$$

Другими словами, экспериментально найденные числа переноса не отражают ни-го другого, как отношения масс ионов:

$$n_A = \frac{\bar{U}^i_A}{\bar{U}^i_A + \bar{U}^i_B} = \frac{M^i_B}{M^i_B + M^i_A} \tag{5}$$

налогичный результат получается и для движения ионов в заэлектродных пространст-х. С подобными выводами согласился ряд авторов, в частности, Бок [6], Форланд и рог-Му [7], Виллиам и Фостер [8]. Последние подчеркивают, что измерения чисел пе-носа невозможно в отсутствие среды, не участвующей в движении. Даже в многоком-нентных системах величина n определяется только по отношению к иону, принятому ловно за неподвижный.

Наряду с этим были высказаны сомнения в применимости закона сохранения ко личества движения при электролизе. Так Ляйти и Дьюк [9] полагают, что, принимая этот закон, Сандхейм впадает в крайность, так как не учитывает трения между движу щимися ионами и ионами, адсорбированными на поверхности электродов или ячейки. П мнению Бокриса (см. [10]), закон сохранения количества движения вряд ли применим иону, переходящему из одного положения равновесия в другое, отстоящее от первог на расстоянии порядка диаметра молекулы. Кроме того, он считает сомнительной трак товку расплавленной соли в электрическом поле как нейтрального тела. Наконец, Бе херс (см. [10]) замечает, что уравнение (5) непосредствено вытекает из определени скорости движения центра масс ионов (2), и что в этом смысле закон сохранения количе ства движения (1) Сандхеймом нигде не используется.

Приведенные отдельные замечания по поводу статьи Сандхейма кажутся недоста точными для того, чтобы отвергнуть или принять его заключение о бесполезност измерений чисел переноса в однокомпонентных расплавленных электролитах. Показа тельна в этом отношении и недавно опубликованная обзорная статья Януса, Соломонс и Гарднера (см. [10]). В ней на основании материального баланса составлено выражени для изменения массы g (вещества в анодном пространстве на один фарадей пропущен ного электричества):

$$g = n_A (M_A + M_B) - M_B. \quad (\ldots$$

Авторы, не обсуждая, может ли перенос массы быть равным нулю, замечают, что если $g=0$, то уравнение для числа переноса совпадает с полученным Сандхеймом (5

Изложенное побудило нас высказать свои соображения по этому вопросу. В ра плавленном электролите, находящемся в постоянном электрическом поле, изменени количества движения в общем случае не равно нулю, так как нужно учесть действи сил внутреннего трения. Для этого необходимо рассмотреть начальный интервал вре мени (t), в течение которого устанавливается постоянство скоростей движения ионо

Обратимся к самому простейшему случаю. Положим, что между электродами н ходится один моль однокомпонентного расплавленного электролита КА с числом к тионов и анионов равным единице. Пусть V_i, m_i — скорость движения и масса ион а F_i — действующая на него сила. Изменение количества движения всех ионо запишется:

$$\int_0^{V_t} \sum m_i dV_i = \int_0^t \sum F_i dt. \quad (\ldots$$

Принимая, что градиент электрического потенциала равен единице, и обозначая з ряд иона ze, а коэффициент трения ρ_i, имеем

$$F_i = m_i \frac{dV_i}{dt} = ze - \rho_i V_i.$$

Если средние значения ρ_i и V_i для каждого катиона составляют $\rho_к$ и $V_к$, а дл каждого аниона $\rho_а$ и $V_а$, то

$$\int_0^t F_i dt = -N \int_0^t (\rho_к V_к - \rho_A V_A)\, dt.$$

Так как в интервале времени от 0 до t в каждый данный момент разность $\rho_к V_к - \rho_A V_A$ общем случае не равна нулю, то наложение постоянного электрического поля на р плавленную соль изменяет количество движения ее ионов. Поэтому уравнение может выполняться только в частных случаях, например, при отсутствии трения нов ($\rho_к = \rho_A = 0$) или, когда в промежутке от 0 до t равны произведения $\rho_к V_к = \rho_A V_A$

Интегрируя уравнение (8), находим

$$V_i = \frac{ez}{\rho_i} (1 - e^{-(\rho_i / m_i)t}). \quad (\ldots)$$

Что дает $V_i = 0$ для $t = 0$ и $V_i = ez/\rho_i$ для $t = t$, поскольку величина m_i весь мала и при сравнительно небольшом ρ экспонента близка к нулю. Отсюда изменени количества движения ионов:

$$\int_0^{V_t} \sum m_i dV_i = ez \left(\frac{M_к}{\rho_к} - \frac{M_а}{\rho_а} \right).$$

, $M_к$ и $M_а$ — грамматомные веса катиона и аниона. Лишь в частном случае, а $M_к/\rho_к = M_а/\rho_а$, приращение количества движения ионов равняется нулю, и ное выражение для чисел переноса совпадает с выведенным Сандхеймом:

$$n_а = \frac{ez/\rho_а}{\frac{ez}{\rho_к} - \frac{ez}{\rho_а}} = \frac{M_к}{M_к + M_а}. \qquad (12)$$

сключена возможность, что этот случай имел место в опытах Дьюка и Оуэнса с расплавленными нитратами щелочных металлов.

Для определения скорости перемещения всего электролита, учтем вместе с Дью- и Ляйти [9], а также с Янгом, Соломонсом и Гарднером [10], что в случае тродов, обратимых по отношению к катиону, у анода при прохождении $F =$ 500 кулонов прибывает $n_А (M_а + M_к)$ граммов соли, и убывает $M_к$ граммов ме-а. Деля эти величины на плотность электролита ($\gamma_с$) и электрода ($\gamma_к$) на сечение s и я t, получим скорость свободного перемещения жидкости:

$$V' = \frac{1}{\gamma_с st}\left[\frac{V_а}{V_к + V_а}(M_к + M_а) - M_к\frac{\gamma_с}{\gamma_к}\right]. \qquad (13)$$

градиенте 1 V/*см* сила тока $i = s\varkappa$, где $\varkappa$ — удельная электропроводность едняя может быть выражена через концентрации ионов в 1 *см*^{3}, равные $_к + M_а$, и через скорости их движения $V_к$ и $V_а$:

$$\varkappa = \frac{\gamma_с}{M_к + M_а} F (V_к + V_а). \qquad (14)$$

да, принимая во внимание, что $t = F/i$, получим

$$V' = V_а - \frac{M_к}{M_к + M_а}\frac{\gamma_с}{\gamma_к}(V_к + V_а). \qquad (15)$$

как количество движения не равно нулю, то скорость перемещения электролита ектродами V'' будет совпадать по величине и знаку с таковой внутри электро-, т. е. $V'' = V'$. Следовательно, по правильно уловленному в эксперименте из-нию объема или веса соли у электродов можно судить [см. уравнение (15)] тношении скоростей движения катионов $V_к$ и анионов $V_а$, возникших под дей-м постоянного электрического поля. Для этого необходимо, однако, устранить ный переток жидкости, вызванный гравитационными силами. В противном слу-т. е. при свободном перетоке расплава, наблюдаемые в электролите скорости еремещения ионов будут отличаться от истинных на величину V', $V_а^н = V_а - V'$ $= V_к + V'$. При этом вычисленные по ним числа переноса будут ошибочными, кающими только соотношение удельных объемов металла и соли. Действительно:

$$n_А = \frac{V_А - V'}{V_а + V_к} = \frac{M_к}{M_к + M_а}\frac{\gamma_с}{\gamma_к} = \frac{V_к}{V_с}. \qquad (16)$$

Возможность создания такой диафрагмы, которая бы практически полностью няла переток жидкости $V' = 0$ и в то же время не отражалась на числах переноса, влена под сомнение в работе [12]. Действительно, если допустить, что под влия- электрического поля одновременно перемещаются все ионы, то «системой коор-» в этом случае будут только внешние тела (стенки сосуда или диафрагмы), вза-ействие с которыми станет определять перенос. При этих условиях диафрагма ко в той степени устраняет переток жидкости, в какой она влияет на подвижность в.

Если принять это предположение, то измерение чисел переноса станет невозмож- и в кристаллах чистых солей, так как границы между столбиками соли будут ываться в той же мере, в какой осуществляется их изменение.

Однако в действительности в переносе участвуют далеко не все ионы [13, 14], нь те, которые обладают нужным запасом энергии. При этом коэффициент трения обратно пропорционален их числу ($1/\rho \sim e^{-E/RT}$). Поскольку число этих ионов не-о, постольку в каждый данный момент они перемещаются относительно непод-ого расплава примерно так же, как ионы твердых тел относительно кристалличе-решетки.

Таким образом, все вышеизложенное показывает, что в настоящее время нет доста-ых оснований, чтобы считать принципиально невозможным измерение чисел пере-в однокомпонентных системах расплавленных электролитов.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт металлургии
Свердловск

Поступила
10.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Баймаков, С. К. Самусенко, Тр. Ленингр. индустр. ин-та 1, 14, 1938.
2. С. В. Карпачев, С. Ф. Пальгуев, Ж. физ. химии, 23, 942, 1949.
3. K. E. Schwarz, Z. Elektrochem., 45, 740, 1939.
4. W. Jost, Diffusion in Solids. Liquids and Gases, Acad. Press., N. Y., 1952.
5. B. R. Sundheim, J. Phys. Chem., 60, 1381, 1956.
6. T. Book, Acta chem. scand. 8, 2, 1954.
7. T. Forland and J. Krogh-Moe, J. Phys. Chem., 61, 511, 1957.
8. B. F. William and L. M. Foster, J. Phys. Chem., 61, N 1531, 1957.
9. R. W. Laity and F. R. Duke, J. Elektrochem. Soc., 105, 2, 97, 1958.
10. G. J. Janz, C. Solomons, H. J. Gardner, Chem. Rev., 58, 461, 1958.
11. F. R. Duke, B. Owens, J. Elektrochem. Soc., 105, 9, 1958.
12. G. Harrington, B. R. Sundheim, J. Phys. Chem., 62, 1954, 1958.
13. Я. И. Френкель, «Кинетическая теория жидкостей», Изд-во АН СССР, М.–Л., 1954.
14. Ю. К. Делимарский, Л. В. Городыский, Ж. физ. химии, 33, 137, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIII 1959 № 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ЗАВИСИМОСТИ ШИРИНЫ КОМПОНЕНТ СВЕРХТОНКОЙ РУКТУРЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В СПЕКТРАХ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Н. Н. Бубнов и В. М. Чибрикин

З работах [1—3] была обнаружена сверхтонкая структура спектров электронного магнитного резонанса в соединениях слоистого строения (катионы дибензолхрома производных), причем было показано, что сверхтонкая структура обусловлена модействием неспаренного электрона с протонами бензольных колец.

Позднее [4] было исследовано влияние заместителей, концентрации и раствори- на протонную сверхтонкую структуру спектров электронного парамагнитного занса этих соединений.

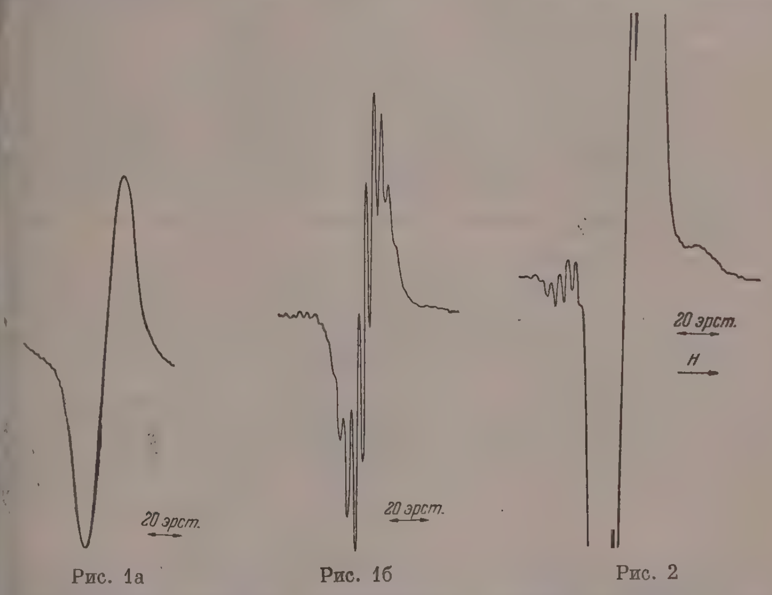


Рис. 1а Рис. 1б Рис. 2

Рис. 1. Спектры электронного парамагнитного резонанса раствора $(C_6H_6)_2CrJ$ в ацетоне: *а* — при температуре 20° С; *б* — при температуре — 75° С

Рис. 2. Сверхтонкое расщепление на изотопе Cr^{53}

В концентрированных растворах ($c > 0{,}02$ *моль/л*) имело место смазывание сверх- кой структуры вследствие уширения отдельных компонентов, главной причиной орого авторы [4] считают обменное взаимодействие между парамагнитными ионами, личивающееся с возрастанием концентрации.

С целью более детального выяснения механизма уширения компонент сверхтон- структуры нами было изучено влияние температуры на спектры электронного пара- нитного резонанса катионов дибензолхрома $(C_6H_6)_2Cr^+$ (I) и бисдифенилхрома $_5H_5)_2]Cr^+$ (II). Опыты были проведены с концентрированными растворами ($c > 0{,}02$ *ь/л*) на спектрометре с высокочастотной модуляцией магнитного поля [5]. В каче- е растворителей использовались этиловый спирт, пиридин и ацетон.

Было обнаружено, что при постепенном понижении температуры ширина компо-нент сверхтонкой структуры (ΔH) (I) и (II) во всех растворителях уменьшалась вплоть до —50, —80° С, проходила через минимум в этом интервале и увеличивалась при дальнейшем охлаждении. На рис. 1 приведены спектры электронного парамагнитного резонанса раствора (I) в ацетоне при 20° и —75° С. Отметим, что такого четкого разрешения сверхтонкой структуры спектра (I) не удалось достигнуть ни разбавлением, ни выбором растворителя.

Кроме того в растворах (I) и (II) во всех растворителях на крыльях основного сигнала были обнаружены две дополнительные линии (рис. 2), обусловленные сверхтонким расщеплением на изотопе Cr^{53} ($I = {}^3/_2$), содержание которого в естественной смеси равно 9,4%. Две другие линии не видны на фоне основного сигнала. Относительные интенсивности центральной и двух боковых линий согласуются с концентрацией изотопа Cr^{53} в естественной смеси изотопов. Расщепление между крайними компонентами (~56 эрстед) близко по величине к расщеплению, которое наблюдалось на Cr^{53} в неорганических соединениях [6, 7], что указывает на наличие значительной спиновой плотности неспаренного электрона на атоме хрома.

Разрешенность протонной сверхтонкой структуры на левой и правой линиях различна. Это указывает на то, что в Cr-ароматических соединениях имеет место анизотропия g-фактора и сверхтонкой структуры. Анизотропия g-фактора в твердых Cr-ароматических соединениях наблюдалась в работе [1].

При наличии анизотропии g-фактора и сверхтонкой структуры ΔH согласно [8] может определяться следующим образом:

$$\Delta H^2 \sim \left(\frac{1}{T_2'}\right)^2 \geqslant \frac{32\pi}{45h^2}(\Delta g\beta H_0 + bI_z)^2 \operatorname{arctg}\frac{2\tau_c}{T_2'}\,. \quad (1)$$

Зависимость ΔH от температуры в (1) входит через $\tau_c = 4\pi\eta a^3/3kT$. При понижении температуры $\eta a^3/T$ резко возрастает τ_c, а следовательно и ΔH увеличиваются, что согласуется с нашими опытами при температурах ниже —50, —80° С. В интервале температур 20, —50° С опыт дает противоположную зависимость ΔH от температуры. Наблюдается уменьшение с понижением температуры от 20 до —50° С. Это указывает на то, что имеется другая причина уширения компонент сверхтонкой структуры. Вероятно, это обменное взаимодействие, которое уменьшается с понижением температуры вследствие образования устойчивых комплексов или сольватных оболочек. Найденное в [4] уменьшение ΔH при разбавлении подтверждает это предположение. Однако ΔH раствора (I) в ацетоне заметно не уменьшается, даже при разбавлении до концентрации 0,0001 *моль/л*. Это указывает на существование в этом случае третьей причины увеличения ΔH, зависящей от температуры, но не связанной с обменным взаимодействием.

Для более детального выяснения причин уширения компонент сверхтонкой структуры в этих соединениях следует провести исследование зависимости сверхтонкой структуры от температуры в разбавленных растворах, в которых обменное взаимодействие не будет оказывать существенного влияния на ΔH.

Отметим также, что аналогичная зависимость ΔH компонент сверхтонкой структуры от температуры наблюдалась нами и для концентрированного раствора дифенилпикрилгидразила в толуоле.

Из проделанной работы может быть сделан весьма существенный для практической спектроскопии вывод. В ряде случаев незначительное понижение температуры является более эффективным способом, позволяющим получить хорошее разрешение сверхтонкой структуры, чем разбавление. Поскольку при этом сверхтонкая структура проявляется даже в концентрированных растворах, ее можно наблюдать на спектрометрах электронного парамагнитного резонанса с относительно невысокой чувствительностью.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. Н. Молину, А. И. Бурштейну и В. В. Воеводскому за ценные советы и обсуждение результатов работы.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступило
25.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Г. А. Разуваев, Ю. В. Сорокин, Г. Д. Домрачев, Докл. АН СССР, 115, 118, 1957.
2. R. D. Feltham, P. Sogo, M. Calvin, J. Chem. Phys., 26, 1354, 1957.
3. B. Elschner, Z. Naturforsch. 12, 860, 1957.
4. В. В. Воеводский, Ю. Н. Молин, В. М. Чибрикин, Оптика и спектроскопия, 5, 90, 1958.
5. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов. Приборы и техника эксперимента, № 1 (1959).
6. А. А. Маненков, А. М. Прохоров, Ж. эксперим. и теор. физ., 28, 75[illegible] 1955.
7. B. Bleaney, K. D. Bowers, Proc. Phys. Soc. A64, 1135, 1954.
8. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709, 1956.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

.XXIII 1959 № 8

О ВЫЧИСЛЕНИИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО БИМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА МОЛЕКУЛ

Е. Е. Никитин

Как известно, термический распад многоатомных молекул подчиняется мономолерному закону при высоких давлениях и бимолекулярному — при низких (см., имер [1]). Последнее обстоятельство связано с тем, что происходит нарушение овесного распределения по внутренним состояниям распадающейся молекулы. ом случае в соответствии с механизмом Линдемана — Касселя скорость распада деляется скоростью активации. Однако при вычислении константы скорости k_d лекулярного распада

$$AB + M \rightarrow A + B + M \quad (1)$$

ествующие теории не учитывают в явном виде нарушения больцмановского распеления по колебательным состояниям.

Для двухатомных молекул константа скорости распада k_d с учетом нарушения цмановского распределения была вычислена в работе [2]; выражение для k_d, поншое в этой работе, может быть обобщено на случай распада многоатомных моле- В области низких давлений за время между последовательными столкновениями і М внутренняя энергия AB полностью успевает перераспределиться по колебатель- степеням свободы. Поэтому реальную молекулу с n колебательными степенями оды мы можем заменить одномерным ангармоническим осциллятором, энергия оциации которого определяется прочностью разрываемой связи, а статистический колебательных уровней вблизи границы диссоциации равен $g_{кол} = (\bar{p} + n - 1)!/$ $n = 1)!$, где $\bar{p} = D/\hbar\bar{\omega}$ определяется через среднюю частоту колебаний распадаюся молекулы $\bar{\omega}$ [3]. При этом константа скорости распада определяется выражением

$$k_d = Zg_{эл}(\hbar\alpha v/kT)\, g_{кол} \exp\{(-D/kT)/Q\}, \quad (2)$$

$\alpha^{-1} \approx 10^{-8}$ *см* — радиус действия обменных сил, v — средняя скорость сталкиваюся молекул, Q — колебательная сумма состояний. Отметим, что в этом выражении положили $g_{вр} \approx 1$, поскольку центробежное растяжение многоатомных молекул лико. Оценка показывает, что множитель $g_{эл}(\hbar\alpha v/kT)$ для типичных условий раса многоатомных молекул ($T \approx 500 - 1000°$ K) — порядка единицы, так что выраие (2) приближенно совпадает с формулой Касселя [3], при выводе которой не учиается ни нарушение больцмановского распределения по колебательным состояниям, овышенный статистический вес $g_{эл}$

$$k_d = Z\frac{(\bar{p} + n - 1)!}{\bar{p}!\,(n-1)!}\exp(-D/kT) \quad (3)$$

щественно, что общая формула (2) применима для расчета констант скоростей раса как многоатомных молекул, так и двухатомных, в то время как выражение (3) осится только к распаду многоатомных молекул. Поскольку обычно $\hbar\omega \geqslant kT$, кванние колебаний существенно, и величина k_d не может быть определена из формулы селя для системы классических осцилляторов

$$k_d = Z(D/kT)^{n-1} \quad 1/(n-1)!\exp(-D/kT). \quad (4)$$

етим, что в ряде экспериментальных работ использовалась именно эта формула (4) ., например, [4], что приводило к сильному различию между истинным и «эффекным» числом внутренних степеней свободы. Так, Каррингтон и Давидсон [11] при аботке экспериментальных величин констант скоростей распада N_2O_4 по формуле селя (4) нашли $n = 5$, в то время как число колебательных степеней свободы мокул N_2O_4 равно 12.

В качестве примера рассмотрим распад озона, константа скорости распада кото- о определена в работе Бенсона и Аксворти [5]. Эти авторы нашли, что при $T \approx$ 00—400° K предэкспоненциальный множитель константы скорости распада примерно

в 40 раз превышает число столкновений Z. Молекула O_3 нелинейна, и ее основные ч стоты равны $\omega_1 = 1043$ $см^{-1}$, $\omega_2 = 705$ $см^{-1}$, $\omega_3 = 1740$ $см^{-1}$, причем последняя часто соответствует антисимметричным колебаниям, приводящим к диссоциации. Средн частота $\bar{\omega}$ первых двух частот примерно равна 800—900 $см^{-1}$. Полагая $D = 24$ ккал/мо [5] и учитывая, что при распаде может разрываться любая из связей O—O, находим

$$g_{кол} = (D/\hbar\bar{\omega})^2 \approx 50.$$

Вычисление $g_{кол}$ по формуле Касселя для системы классических осцилляторов приве бы к существенно большему значению. Это обстоятельство отмечается также в рабо Гилла и Лайдлера [6]. Эти авторы приходят к выводу, что константа скорости распа озона удовлетворяет формуле Слейтера с тремя степенями свободы. Как следует сказанного выше, константа скорости также удовлетворительно описывается форм лой (2), аналогично формуле Касселя с учетом квантования колебаний.

В таблице приведены рассчитанные по формуле (2) и экспериментальные предэк поненциальные множители для некоторых реакций термического распада многоато ных молекул и соответствующие ссылки на экспериментальные работы. Здесь же пр ведены данные по термическому распаду двухатомных молекул, рассчитанные формуле работы [2].

Молекула	Число мол. степеней свободы, n	Энергия диссоциации D, ккал/моль	Средняя частота $\bar{\omega}$	A/Z (эксп.)	A/Z (выч.)
Br_2 [9]	1	45,5	325	6	3
J_2 [9]	1	35	214	4	2
O_2 [9]	1	118	1580	3	5
O_3 [5]	3	24	1000	50	50
NO_2Cl [4]	6	30	1000	$6\cdot10^2$	10^3
H_2O_2 [10]	6	45	2000	10^3—10^4	$3\cdot10^3$
N_2O_4 [11]	12	11	1000	$2\cdot10^3$	10^3
N_2H_4 [7]	12	60	2000	10^5	10^5

Величины отношений A/Z для многоатомных молекул соответствуют температур 400—1000° К, а для двухатомных — температурам 2000 — 3000° К. В связи с реа цией распада N_2H_4 отметим следующее. Недавно Гильберт [17], анализируя рабо Шварца [8], пришел к выводу, что гидразин в экспериментальных условиях Швар распадается бимолекулярно, а не мономолекулярно, как предполагалось ранее. Со падение рассчитанной и экспериментальной величины k_0 подтверждает вывод Гильбе та о кинетике распада N_2H_4.

Выражаю благодарность проф. Н. Д. Соколову за обсуждение работы.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
26.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН ССС 1958.
2. Е. Е. Никитин, Докл. АН СССР, 119, 526, 1958.
3. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, Л., 1937.
4. H. F. Gordes, H. S. Jonston, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4264, 1953.
5. S. W. Benson, A. E. Axworthy, J. Chem. Phys., 26, 1718, 1957.
6. E. K. Gill, K. J. Laidler, Proc. Roy. Soc. A, 250, 121, 1959.
7. M. Gilbert, Combustion and Flame, 2, 148, 1958.
8. M. Szwarz, Proc. Roy. Soc. A, 198, 287, 1949.
9. Е. Е. Никитин, Диссертация, ИХФ АН СССР, 1958.
10. W. Frost, Canad. J. Chem., 36, 1308, 1958.
11. T. Carrington, N. Davidson, J. Phys. Chem., 57, 418, 1953.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т XXXIII 1959 № 8

ХРОНИКА

РАБОТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ СЕКЦИИ VIII МЕНДЕЛЕЕВСКОГО СЪЕЗДА ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Восьмой менделеевский съезд явился крупным событием в научной жизни страны. клады, представленные Съезду, отличались в большинстве случаев глубиной содерния и разнообразием научной тематики.

Во время работы Съезда были заслушаны сообщения в целом ряде секций (секция зической химии, химии и технологии полимеров, аналитической химии, радиомии, истории химии; секция металлов и сплавов; секция химии и технологии силиов; секция коллоидной химии; секция теоретической и прикладной химии и др.).

Физико-химическим проблемам были посвящены также и пленарные доклады акад. Н. Семенова, акад. А. Н. Несмеянова, чл.-корр. Я. К. Сыркина, проф. Соколова.

Ряд физико-химических докладов был представлен иностранными учеными.

Мы постараемся сделать краткий обзор докладов, представленных на физикомическую секцию и секцию электрохимии.

Исследованию вопросов строения органических соединений оптическими методами л посвящен доклад А. Ф. Приходько. А. Ф. Приходько сообщил о результатах спектльных исследований органических соединений при низких температурах. Изучение ектров при низких температурах позволяет решать задачи, связанные со строением исталлов органических веществ.

М. В. Волькенштейн сообщил о результатах исследований проблемы внутреннего ащения больших молекул, в частности, молекул полимеров.

В работе П. П. Шорыгина и З. С. Егоровой изучено влияние стерических факторв на свойства молекул с сопряженными связями. Произведен расчет углов поворота которых замещающих групп относительно плоскости бензольных колец в ароматичеих соединениях, и показано, что соприкасающиеся атомы могут сближаться на расояния, меньшие суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Я. С. Бобович и В. В. Перекалин привели данные о строении нитросоединений, поученные методом комбинационного рассеяния.

А. Н. Лазаревым исследованы колебательные спектры многомолекулярных эфирв, ортокремневой кислоты, с истолкованием этого спектра на основе предположения образовании спектра всех вибраторов из группы SiO_4.

В. В. Зелинским и В. П. Колобковым и И. И. Резниковой был проведен ряд наюдений, позволивших им установить связь между люминесцентными свойствами и труктурой органических соединений. В частности, они установили, что влияние реды на дезактивацию часто сводится к влиянию среды на расположение уровней возужденного и основного состояний.

А. А. Бундель сообщил о влиянии нарушения стехиометрии на появление или исчезовение в спектре люминесценции характерных полос.

Изучению внутримолекулярной водородной связи был посвящен доклад А. Э. Луцого. Образование водородной связи влияет на величину дипольного момента, котоый может быть вычислен для различных предполагаемых конфигураций.

Доклад Б. С. Непорент и С. О. Мрумянц касался проблем передачи колебательой энергии, происходящей при столкновении сложных молекул. Авторы, в частности, оказали, что при увеличении числа собственных колебаний молекул и уменьшении еличины колебательных квантов процесс передачи энергии перестает подчиняться вантовым закономерностям.

И. В. Александров и Н. Д. Соколов предложили приближенный метод расчета имических сдвигов в спектре ядерного магнитного резонанса.

С. К. Альтшулер и К. А. Валиев разработали теорию парамагнитной продольной елаксации в растворах парамагнитных солей.

Метод продольного резонанса был применен А. И. Ривкиндом для определения ипа химической связи в комплексных ионах, обладающих парамагнитными свойстваи. Автор показал, что ковалентные связи с участием $3d$-орбит возникают при заполении четвертого или пятого места во внутренней координационной сфере, причем, сли четыре места заполнены, то при заполнении шестых координационных мест стеень ковалентности падает.

Парамагнитному резонансу посвящена также работа Б. М. Козырева, П. Г. Типкова, В. И. Аввакумова, содержащая некоторые заключения, касающиеся строения сольватных оболочек парамагнитных ионов.

В работе Л. А. Блюменфельда явление парамагнитного резонанса применено к исследованию белков. Автор предполагает, что в процессе окислительного ферментативного катализа белковые структуры могут играть роль проводников первого рода, в котором электроны переходят от донора к акцептору. Предполагается, что электроны делокализуются по системам водородно-пептидных связей в белковых молекулах.

С. Я. Френкель и С. Э. Брегер доложили о результатах исследования макромолекулярной структуры глобулярных белков методом вариации растворителей.

А. И. Китайгородский сообщил о результатах исследования строения твердых растворов органического вещества. Данные были интерпретированы на основе предположения, что строение кристалла прежде всего определяется формой молекулы.

Вопросу кристаллохимического исследования природы взаимного влияния атомов был посвящен также доклад З. В. Звонковой.

В. В. Тарасов исследовал строение органических высокополимеров стекла и полупроводников при помощи разработанной им квантовой теории цепных и слоистых структур.

М. И. Усанович изложил соображения о химической теории растворов и подверг критике учение об активности.

С. С. Уразовский описал явление изменчивости молекулярных конфигураций полиморфных веществ в жидкостных растворах.

Свойствам растворов был посвящен также целый ряд докладов, в которых рассматривались растворы неэлектролитов при сверхвысоких давлениях (Д. С. Циклис), связь между структурной, вязкостью и сжимаемостью жидкостей (А. З. Голик), теплопроводность водных растворов (В. И. Рузавин), методы расчета теории динамических и кинетических свойств растворимых веществ (Н. Е. Хомутов) и другие.

И. В. Астафьев и А. И. Шатенштейн сообщили об изучении электронных спектров карбанионов и подтвердили участие этих ионов в ряде реакций изотопного обмена водорода и реакции изомеризации.

А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, М. Н. Сусарев и М. М. Шульц сделали доклад об основных вопросах термодинамической теории гетерогенных систем. В основу теории были положены условия устойчивости термодинамического равновесия, данные в общей формуле Гиббсом, обобщены дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса и уравнения, представляющие условия равновесия в функции изменения температуры, давления, концентрации.

Г. И. Кобазев и Л. И. Некрасов сообщили об исследованиях физико-химических свойств высшей перекиси водорода. Она устойчива лишь при температурах ниже —71°. Энергия активации процесса разложения перекиси составляет 8 *ккал/моль*. Теплота образования высшей перекиси равна 22,5 *ккал/моль*.

В. А. Киреев описал метод расчета равновесия реакции, основанной на данных о равновесии другой реакции, однотипной с первой.

Изотопный кинетический метод исследования механизма сложных реакций и его успешное применение для решения целого ряда задач был описан М. Б. Нейманом. М. Г. Гоникберг и А. И. Китайгородский дали объяснение влиянию давления на скорость реакций, характеризующихся пространственными затруднениями.

Ю. С. Саясов развил теорию цепных химических реакций с учетом диффузии многих активных центров.

Е. Е. Никитин и Н. Д. Соколов высказали ряд важных соображений о теории термодинамического распада двухатомных молекул. Они указали, что предположение теории столкновений о диссоциации молекул путем прямого перехода колебательных уровней в диссоциированное состояние не обосновано. Расчеты и опыты показывают, что при молекулярных столкновениях количество выделенной энергии мало по сравнению с энергией диссоциации. Авторы исследовали случаи нарушения больцмановского распределения, рассматривая диссоциацию как многостадийный процесс.

Б. П. Павлов сообщил об изучении им термического крекинга и ускоряющем действии на крекинг азометана и этана.

В. Л. Тальрозе и В. С. Никольский при осуществлении импульсного разряда в метане обнаружили свободные радикалы массспектрометрическим путем.

Н. Н. Кобозев, В. П. Лебедев, Г. П. Зыкова, В. П. Егоров сообщили об исследовании механизма взрывного окисления азота при взрывах озоно-азотных смесей.

Активность термического распада взрывчатых веществ была исследована К. К. Андреевым, описавшим различные возможные механизмы взрыва.

Стадийный механизм окисления метана был исследован А. Б. Налбандяном, подтвердившим гипотезу Н. Н. Семенова об изомеризации и распаде пероксидного радикала на формальдегид и гидроксил.

Кинетика окисления метана и механизм реакции были описаны в докладе Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопяна, А. Б. Налбандяна и Н. Н. Семенова.

Б. Я. Дain изложил вопрос о фотопереносе электронов в молекулярных комплексах хлорофилла. Автор рассматривает процесс внутрикомплексного электронного переноса в соединениях хлорофилла с солями металла. Было показано, что наряду с процессом окисления хлорофилла имеет место процесс замещения железом магния.

Н. И. Мицкевич, исследовавший автоокисление дегидроабиетиновых кислот и декстрапимаровой кислоты, инициированной ацетатом кобальта, предложил вероятный механизм реакции.

О. А. Ершов, Б. Б. Миллер, М. Г. Гоникберг описали участие растворов в ионо-кулярных реакциях изотопного обмена и пришли к выводу, что влияние активного лекса сопровождается частичной десольватацией реагирующего иона.

М. М. Павлюченко, рассматривая механизм разрушения твердого тела, высказал ние, что самоускорение при этом обусловлено структурой реагирующего тела, же различием в энергии связи частиц на поверхности.

Е. С. Осиновик, изучая автокаталитический распад оксалатов, пришел к выводу, втокатализ обусловлен каталитическими свойствами продуктов реакции.

Работа Г. В. Соколова и Г. Ф. Комарова посвящена влиянию паров воды на актив-ь дегидратации гипса.

О дегидратации алюмокалиевых квасцов доложили В. В. Болдырев и А. Захаров.

К. М. Романовская сообщила об изучении стабильности центров скрытого изоб-ния, образованного частицами минимальной ионизации.

Явлениям горения и распространения пламени посвящены доклады И. И. Барен-, Л. А. Ловачева, А. С. Соколика, С. М. Когарко.

Об исследованиях условий воспламенения озона было сообщено С. Я. Пжежец-С. А. Каменецкой, С. И. Грибовым, А. В. Панкратовым, И. Н. Поспеловой, Г. Апиным, В. Н. Скряцкой, В. А. Славинской.

В. М. Чередниченко показал в докладе, что воспламенение озона представляет со-тепловой взрыв. При помощи полученных данных можно указать условия приме-ия озона в окислительных процессах.

В работе М. М. Дубинина развита теория адсорбции, построенная при допущении пределяющей роли дисперсионных сил.

Вопрос о состоянии поверхности адсорбентов — кремнезема и алюмосиликатов, кже сажи обсуждался в докладах В. Ф. Киселева и К. Г. Красильникова, а также В. Киселева, А. Я. Королева, Н. Д. Щербаковой.

Об адсорбции газа при низких давлениях и температурах сообщалось М. Г. Каганер.

Полимерные сорбенты исследовались в работах А. М. Трофимова («О влиянии на-аемости ионообменных смол на распределение радиоэлементов между смолой и рас-ром»), Г. В. Самсонова, В. В. Веденеева, А. И. Селезнева («Сорбция пенициллина имерными сорбентами»), А. В. Кожевникова («О совмещении ионного обмена на слительно-восстановительные реакции»).

А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина доложили об исследовании величины сорбции и ргии обмена ионов в зависимости от температуры.

Н. П. Брежнева, С. Н. Озиранер и В. Н. Розанова сообщили об исследовании адсорб-катионов на осадке оксиацетата железа.

В докладе, представленном А. А. Баландиным, были суммированы новые данные, тверждающие основные положения теории мультиплетов. Результаты автора и сотрудников (Е. И. Клабуновский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова и др.), изучав-х структурные факторы, показывают, что молекулы спиртов ориентируются реаги-ощими атомами к поверхности катализатора, причем сохраняется значение валент-го угла. Активные центры представляют собой выступы на поверхности. В выемки, ходящиеся рядом, попадают выступающие части гидрируемых молекул. В докладе иведен также большой материал по измерениям свободной энергии, теплосодержа-и энтропии, соответствующим адсорбции на активных центрах, полученный при мощи разработанного автором кинетического метода.

Анализ проблем, возникающих при сопоставлении каталитических свойств с по-жением элемента в периодической системе дан в докладе С. З. Рогинского. Рассмот-в два класса химического катализа: катализ окислительно-восстановительного элект-нного типа и кислотно-основной катализ, автор показал большую перспективность риодического закона для решения важнейших проблем подбора катализатора и ре-лирования его свойств.

М. И. Темкин, С. С. Строева и Н. В. Кулькова изучили задачу о катализаторе наибольшей удельной поверхностной активностью, рассмотрев оптимальные условия я протекания реакции по двустадийной схеме, и привели опытные данные по кине-ке изотопного обмена, подтверждающие их теоретические соображения.

Стадийный механизм был предметом обсуждения и в докладе В. А. Ройтера, указав-то на ряд недочетов в применении этой концепции, в частности, на ограничения, язанные с принципом детальной обратимости. Ряд экспериментальных данных, по-димому, противоречит концепции стадийного катализа.

В работе Ф. И. Вилесова и А. Н. Теренина исследована фотоионизация органиче-ких молекул в связи с их строением и показано, что методы исследования фотодис-оциации дают возможность однозначно выяснить механизм распада ароматических и ифатических соединений под действием света.

Г. В. Быков рассмотрел вопрос о расчете энергии связей в углеводородах и привел анные, подтверждающие расчетные величины.

В докладе Г. К. Борескова было указано на важность учета взаимодействия реак-ионной системы и катализатора, которое приводит к изменению его состава и свойств. втор считает вообще неправильным рассмотрение свойств катализатора в отрыве от заимодействующей с ним реакционной системы. Анализ кинетических кривых, с этой очки зрения, дает возможность объяснить формы кинетических уравнений, которые

прежде истолковывались в предположении, что энергия хемосорбции различна в ра-личных точках поверхности катализатора.

Проблема влияния природы растворителя на скорость гетерогенных каталити-ских реакций была рассмотрена в докладе Д. В. Сокольского, суммировавшего цел ряд своих исследований в этой области.

Л. А. Николаев сделал доклад о каталитических функциях комплексных соеди-ний и указал на возможность повышения активности комплекса посредством адсор-ции на специфических носителях.

Н. А. Шишаков привел данные о кристаллохимии поверхностных кислородны соединений — золота и платины.

Я. Б. Гороховацкий сообщил об изменении работы выхода при адсорбции кисл-рода и этилена на поверхности серебряного катализатора.

Электрохимический ионный обмен и кислотный катализ на окисленном угле бы предметом доклада Д. Н. Стражеско.

А. И. Куриленко и Н. В. Кулькова изучили влияние серы на каталитические сво-ства серебра в реакции окисления этилена. Авторы обнаружили, что активность с-ребряного катализатора максимальна при отношении числа атомов добавленной сер к числу атомов серебра, равном 10^{-3}. Дальнейшее увеличение содержания серы снижа активность.

О. В. Крылов, В. М. Фролов, С. А. Фокина и Ю. Н. Руфов доложили об особе-ности каталитического разложения гидразина на щелочных катализаторах и полупр-водниках.

Доклад В. Э. Вассерберга, А. А. Баландина, М. П. Максимова, Т. В. Георгиевск был посвящен вопросу о состоянии молекул низших алифатических спиртов в адсор-ционном слое на различных окисно-алюминиевых катализаторах. Авторы показал что характер распределения активных центров катализатора существенно зависит о условий его генезиса.

Н. А. Стукановская, изучая роль кислорода окисных катализаторов, действую-щих в окислительных процессах, показала, что при окислении нафталина ванадиевы катализатор не является донором кислорода. Исследование было проведено изотопны методом.

Г. М. Панченков сделал доклад о кинетике химических реакций в потоке на ал-мосиликатных катализаторах. Им были разработаны общие методы расчета кинетик стационарных и нестационарных процессов в потоке. Полученные автором уравнен были применены к конкретным случаям каталитического крекинга, полимеризаци алкилирования и другим, причем достигнуто хорошее согласие с опытом.

О. А. Стрельцов доложил об изменении кинетических режимов вдоль слоя кат-лизатора.

И. И. Иоффе и А. Ф. Григоров привели в докладе данные по теории скоростей реа-ций в псевдоожиженном слое катализатора.

Вопросы кинетики нестационарных каталитических процессов были освещен в докладе М. В. Товбина и К. Ф. Ляшева.

В докладе В. Х. Матюшенко, А. А. Толстопятовой и А. А. Баландина были пр-ведены данные по кинетике дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидроген-зации циклогексана.

Условия флюидного катализа были проанализированы в докладе М. В. Пол-кова, В. В. Шаля и З. З. Высоцкого, изучавших превращение метанола в фо-мальдегид.

Доклад Ю. В. Шляпникова и В. В. Шушунова о кинетике кислотно-каталитич-ского разложения аралкильных гидроперекисей позволил авторам вывести ура-нения, количественно описывающие кинетические закономерности исследуем реакции.

М. Г. Слинько и Е. Н. Харьковская сообщили об исследовании кинетики реакц взаимодействия водорода с кислородом на платине.

П. М. Стадник доложил о применении метода закалки к исследованию каталитич-ского окисления метанола.

В. В. Патрикеев, М. Л. Хидекель, А. А. Баландин сообщили о роли адсорбции пр гидрировании смеси органических соединений в специально сконструированном им приборе, в котором для контроля за адсорбцией применялся метод определения п-тенциала по Д. В. Сокольскому.

А. М. Рубинштейн привел обширные данные, полученные им и его сотрудника по фазовому составу и активности бинарных катализаторов на основе окиси алюмини и описал результаты структурного магнето-химического исследования катализатор состоящих из окислов никеля и магния (совместно с А. А. Слинкиным и В. И. Якерсо

В докладе М. Т. Русова было описано влияние условий формирования на удел-ную активность аммиачного катализатора.

Каталитические свойства окислов ванадия, ниобия и тантала были освещены в д-кладе Н. П. Соколова и А. А. Баландина. И. Д. Рождественская и А. А. Баланди доложили об исследовании влияния обработки окиси хрома в азоте и водороде на каталитические свойства.

А. И. Кукиной и А. А. Баландиным сообщено о систематических исследовани катализаторов на основе железа.

Г. М. Жаброва, М. Д. Синицына и В. А. Гордеева применили эманационный метод для изучения механизма топохимических процессов.

Э. Х. Еникеев и Л. Я. Марголис сообщили о применении метода контактной разности потенциалов для исследования изменения заполнения поверхности реагирующими веществами во время катализа.

Имеющий большое практическое значение вопрос о механизме углеобразования на поверхности катализаторов был предметом обсуждения в докладе А. П. Руденко и А. А. Баландина, высказавших предположение, что этот процесс представляет собой многостадийную поликонденсацию исходных органических веществ.

Частным случаям катализа были посвящены доклады Г. И. Леви и А. А. Баландина («Катализ на сахарном угле»), П. К. Норкус («Каталитический распад гипохлоритов»), Я. С. Мазуркевича и Р. Я. Мушия («Фотокатализ на окислах цинка и титана»).

Б. Я. Ерофеев предложил новую систему классификации сложных химических реакций, основанную на представлении об облигатных частицах.

Г. И. Новиков, С. А. Щукарев, И. В. Василькова, А. В. Суворов, Б. Н. Шарунин, В. Андреева и А. К. Баев в своем докладе привели обширные данные по термодинамическим свойствам хлоридов и оксихлоридов вольфрама и молибдена.

Большое число докладов было представлено по вопросам электрохимии.

Доклады обсуждались на заседаниях секции теоретической и прикладной электрохимии и касались широкого круга проблем этой науки. Свойства растворов электролитов были рассмотрены в докладе Н. А. Измайлова. Н. А. Измайлов развивает представления о растворах электролитов, основанные на учете энергии взаимодействия ионов и молекул растворенного вещества с растворителем; деление электролитов на сильные и слабые, с этой точки зрения, характеризует не принадлежность к определенному классу, а лишь состояние вещества в растворе.

Значение температурного фактора в изучении свойств водных растворов было рассмотрено И. С. Галинкером.

Е. Я. Горенбейном изучена вязкость растворов электролитов и влияние на нее катионов и анионов.

Н. Б. Хомутов детально рассмотрел вопрос о состоянии водородных и гидроксилевых ионов в растворе.

Значительно большее внимание было уделено на секции вопросам полярографии. В докладе Н. В. Николаевой-Федорович, О. А. Петрия и А. Н. Фрумкина было описано полярографическое поведение галоидных комплексов платины. Изучение скорости реакции восстановления комплексных анионов показало, что различия в геометрическом строении анионов могут быть причиной различной чувствительности реакции к действию тех или иных добавок.

Вопросам полярографии были посвящены также доклады В. П. Гладышева, I. П. Гохштейна, А. М. Демкина и Л. А. Генкина, С. Г. Майрановского, Ю. К. Делимарского, К. М. Калабалина, В. В. Кузьмович, Т. Н. Капцовой и др.

С. В. Горбачев сделал доклад об очередных задачах макро- и микрокинетики электрохимических реакций, указав на значение расчетов энергии активации электрохимических процессов, исследования спектров растворов электролитов и применения теории опережающего комплекса для решения важных задач электрохимии.

Вопросов перенапряжения касались доклады Я. М. Колотыркина и Л. А. Медведевой, изучавших влияние специфической адсорбции анионов на перенапряжение водорода, и И. Б. Бармашенко и Л. А. Горбачевской, исследовавших водородное перенапряжение при электролизе поваренной соли.

Электролизу и электродным процессам был посвящен целый ряд докладов: В. В. Лосев сообщил о влиянии аниона на электродные процессы на амальгаме индия, В. И. Веселовский, Т. И. Борисова, А. А. Яковлева и Д. М. Шуб изложили результаты исследования электрохимических процессов на полупроводниковых электродах — окислах серебра меди, урана, а также на германии. В работе изучались совместно электрохимические, электрические и фотоэлектрохимические параметры системы.

Вопрос об обмене водородом между палладиевым электродом и электролитом был освещен в докладе Г. Н. Трусова и Н. А. Аладжаловой, применивших радиоактивный изотоп — тритий.

Электрохимические особенности двуокиси свинца были изложены в докладе Б. Н. Кабанова, обобщившего ряд оригинальных исследований и работ своих сотрудников.

Т. И. Попова и В. С. Багоцкий сообщили о результатах изучения анодной пассивации цинка в щелочных растворах.

Доклад В. П. Галушко касался природы автоколебаний в электрохимических процессах; Ю. А. Чизмаджев рассмотрел вопрос о возникновении колебаний при прохождении тока в электролитических системах.

Л. И. Кришталик доложил об исследовании процесса получения хлора и щелочей в диафрагменных электролизерах; хлорные электролизеры были также предметом исследований Е. В. Мулина. Электрохимии хлора посвящены доклады Д. П. Семченко, К. Г. Ильина, К. Г. Филиппова, Г. П. Адрианова, В. А. Гриневич; В. В. Стендер рассмотрел важный вопрос об увеличении скорости электролиза в промышленных условиях и проанализировал ряд методов, имеющих практическую ценность и испытанных им и его сотрудниками.

Работа Н. Т. Кудрявцева, Г. Н. Смоленской, В. В. Каратаева и Р. Г. Головчанской содержала описание условий, в которых удается получать прочное покрытие титана цинком, никелем и другими металлами, а также изложение методов титанирования.

А. М. Озеров описал применение переменного тока для электроосаждения и электрополирования металлов.

Вопросам электрохимии амальгам посвящались доклады А. И. Зебревой и М. Т. Козловского и А. Т. Нижника, З. А. Иофа, В. Н. Коршунова и Л. И. Некрасова.

В докладе Ю. П. Никитина было рассмотрено строение двойного электрического слоя между металлами и жидкими окислами, причем была доказана возможность возникновения диффузного двойного слоя в соответствии с взглядами О. А. Есина.

А. Б. Беляев сообщил об исследовании образования ионов одновалентного алюминия при анодном растворении алюминия в расплавленных солях. Им было указано, что и другие многовалентные металлы способны при анодном растворении образовывать низковалентные ионы.

Б. Ф. Марков сообщил о механизме катодного восстановления четыреххлористого титана.

В докладе И. Л. Розенфельда и И. П. Максимчука был освещен вопрос об адсорбции анионов на нержавеющих сталях, причем применялся хлористый натрий, содержащий меченый хлор.

Вопрос о токах дифференциальной деполяризации был предметом доклада Л. М. Волчковой, Т. Н. Шароновой и Красильщикова.

В. В. Андреева, Т. П. Степанова и Е. С. Волкова сообщили об исследовании взаимодействия металлов с газовыми средами и растворами электролитов оптическим и электрохимическим методами. Авторами был обнаружен ряд новых явлений в процессе образования и роста поверхностных пленок.

В. В. Красноярским был изучен механизм электрохимической защиты металла и выведены уравнения, дающие зависимость скорости растворения от плотности защитного тока.

Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде и А. К. Локенбах доложили об исследовании кинетики окисления железа и алюминия при доступе кислорода в воде и растворах нейтральных солей и изучении влияния температуры на кинетические закономерности.

Коллоидно-электрохимические процессы коррозии и пассивирования металлов были предметом исследования А. В. Кротова.

Н. Я. Лантратова, В. М. Беренблит и А. И. Шултин сделали сообщение о механизме ингибиторного действия нитрат-ионов на процессы коррозии алюминия в растворах перекиси водорода.

Механизм действия ингибиторов коррозии стали, в частности, уротропина, был рассмотрен в докладе А. С. Афанасьева, А. П. Брынза, Г. И. Лысенко, Г. В. Жук, Л. И. Герасютиной.

Механизм наводораживания стальных катодов при поляризации в различных условиях был изучен В. В. Кузнецовым.

Вопросы анодной коррозии свинца и его сплавов рассмотрел И. А. Агуф.

Доклад В. Г. Левича содержал изложение разработанной им теории дискового электрода.

Л. А. Соколова, В. М. Новаковский сообщили о разработанной ими методике коррозионных испытаний с использованием вращающегося дискового электрода.

Большое количество докладов, представленных на секции физической химии и электрохимии, и то обстоятельство, что в дискуссиях принимали участие значительное число химиков, свидетельствует о возрастающем интересе к проблемам физической химии, объединяющих научных работников различных специальностей.

Плодотворный обмен мнениями, имевший место во время съезда, несомненно стимулирует исследовательскую работу над фундаментальными проблемами физической химии.

Л. А. Николаев

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

21

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-09168 Подписано к печати 19/VIII-1959 г. Печ. л. 19,18+1 вкл. Уч.-изд. л. 21.6
Формат бумаги 70×108[1]/16 Бум. л. 7 Зак. 1979 Тираж 3600 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10